ACADÉMIE DES SCIENCES.

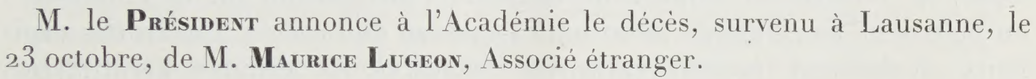
SÉANCE DU MERCREDI 28 OCTOBRE 1953.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE DE BROGLIE.



MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.



M. le **Président** annonce à l'Académie le décès, survenu à Lausanne, le 23 octobre, de M. **Maurice Lugeon**, Associé étranger.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en la prochaine séance.

ENDOCRINOLOGIE. — *Effets comparés de l'acide diméthyl-éthyl-allénolique et de l'œstradiol sur la gestation chez la Souris.* Note de MM. **Robert Courrier** et **Roberto Corrêa Freire** (¹).

L'action abortive des œstrogènes chez certaines espèces semble bien due à un antagonisme hormonal vis-à-vis de la progestérone.

La comparaison des effets de l'acide diméthyl-éthyl-allénolique, œstrogène artificiel réalisé dans notre laboratoire par A. Horeau et J. Jacques et de l'œstradiol, hormone naturelle, a déjà fait l'objet de plusieurs recherches de notre part.

L'œstrogène artificiel est environ quatre fois plus actif que l'œstradiol sur le vagin du Rat (R. Courrier, A. Horeau et J. Jacques, 1948) (²); cependant son influence est plus tardive en raison du blocage de la fonction phénol par un radical méthyle (L. Chedid et A. Horeau, 1951) (³).

La préparation de la muqueuse utérine de la Lapine à l'action de la progestérone nécessite au contraire des doses plus élevées de l'œstrogène artificiel (R. Courrier, A. Horeau et J. Jacques, 1948) (²). De même chez la

---

(¹) Il s'agit d'une Note préliminaire. R. C. Freire, qui a été chargé de ces expériences au laboratoire d'Endocrinologie du Collège de France, les exposera en détails dans un travail *in extenso*.

(²) *C. R. Soc. Biol.*, 142, 1948, p. 146.

(³) *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 1679.

Lapine, l'avortement est obtenu plus aisément avec l'œstradiol qu'avec l'acide diméthyl-éthyl-allénolique (R. Courrier, R. Colonge et L. Chédid, 1953) ([4]).

Chez la Souris, l'hormone naturelle exerce vis-à-vis de la progestérone un antagonisme plus évident que celui de l'œstrogène artificiel; nous avons remarqué cette différence en opérant sur le déciduome traumatique (R. Courrier, R. Colonge et L. Chédid, 1953) ([3]).

Nous relaterons brièvement ici les premiers résultats obtenus en comparant les effets des deux œstrogènes sur la gestation de la Souris. Chacune des deux substances est injectée à la dose quotidienne de 5 γ du 4e au 9e jour de la gestation, le 1er jour étant fixé par l'existence du bouchon vaginal. L'autopsie est pratiquée le 15e jour.

Dans ces conditions, l'acide diméthyl-éthyl-allénolique (éther méthylique) et l'œstradiol empêchent toujours l'installation de la grossesse : on ne trouve pas trace de nidation à l'examen de l'utérus. Les frottis vaginaux deviennent positifs (présence exclusive de cellules kératinisées) du 7e au 12e jour avec l'œstrogène artificiel et du 5e au 11e jour avec l'œstradiol.

Ce premier résultat étant acquis, on recommence les expériences, mais en plus on injecte de la progestérone du 3e au 15e jour à la dose quotidienne de 1 ou de 2 mg.

Sur dix animaux qui reçoivent à la fois l'œstradiol et la progestérone, un seul montre des traces certaines de grossesse; mais les fœtus sont déjà en résorption; les frottis vaginaux tendent vers la kératinisation.

Sur 20 animaux qui reçoivent à la fois l'acide diméthyl-éthyl-allénolique et la progestérone, 18 montrent des traces certaines de grossesse; mais un seul présente au 15e jour des fœtus normaux et vivants; chez les autres, les fœtus, quoique volumineux, sont morts et l'utérus est hémorragique; les frottis vaginaux sont au repos.

La progestérone donnée en excès tend ainsi à s'opposer à l'action abortive des œstrogènes chez la Souris. Cette opposition s'exerce plus nettement vis-à-vis de l'acide diméthyl-éthyl-allénolique. Par surcroît le frottis vaginal révèle que la progestérone neutralise plus aisément l'action kératinisante de l'œstrogène artificiel que celle de l'hormone naturelle; ce résultat ne correspond pas à celui de Robson et Sharaf, 1951 ([5]).

Les modalités de l'expérience devront être améliorées afin d'obtenir des fœtus vivants dans un plus grand nombre de cas. Cependant l'action sur la grossesse de la progestérone ajoutée à l'acide diméthyl-éthyl-allénolique est évidente. Un tel résultat s'inscrit en faveur de l'idée que l'action

---

([4]) *C. R. Soc. Biol.*, séance du 13 juin 1953.

([5]) *J. Endocrin.*, 7, 1951, p. 177.

abortive des œstrogènes est due à un antagonisme hormonal à l'égard de la progestérone. L'adjonction de cette hormone peut corriger jusqu'à un certain point l'effet abortif, en même temps qu'elle neutralise l'action kératinisante sur le vagin.

On trouvera dans ces résultats une nouvelle preuve de l'existence d'un antagonisme entre les deux hormones femelles chez la Souris; elle s'ajoute aux arguments antérieurement fournis par F. Morel, 1948 ([6]), dans notre laboratoire, et s'oppose aux affirmations de certains auteurs ([7]).

ASTRONOMIE. — *Sur la structure interne des planètes géantes.* Note de M. **Alexandre Dauvillier.**

L'auteur montre que l'hypothèse d'une abondante atmosphère d'hydrogène a empêché jusqu'ici la compréhension de la nature des planètes géantes. Il décrit un modèle privé d'hydrogène libre, basé sur l'abondance cosmique des éléments et leurs affinités chimiques et montre, par l'application de la théorie cinétique des gaz, comment ces planètes ont perdu leur hydrogène non combiné et leur hélium.

Dans une précédente Note ([1]), étudiant la chimie cosmique d'un mélange de Russell au cours de son refroidissement, nous avons considéré les planètes géantes comme isothermes et essentiellement constituées de glaces d'hydrures légers. D'autres modèles ont été proposés par R. Wildt, Lwoff, W. H. Ramsey. Dans un Ouvrage récent, G. Gamow ([2]) adopte, pour Jupiter, un modèle dû à H. Brown, formé d'un noyau dense, analogue à une planète terrestre, ayant une masse de 2 %, une enveloppe de glaces (H_2O, NH_3, CH_4), comptant pour 8 % et une atmosphère d'hydrogène-hélium (90 %) comprimée à une densité voisine de celle de l'eau. Cependant, si l'on attribue à ces trois constituants les plus hautes densités permises : soit 5,5 $g.cm^{-3}$ pour le noyau, 2,0 pour l'enveloppe et, pour l'atmosphère, la valeur 0,8 (qui serait théoriquement celle de l'hydrogène sous sa forme quasi métallique atteinte sous 7.10^5 atm), la densité moyenne n'est encore que 0,85 et très inférieure à celle de la planète : 1,36. De plus, cette structure est physiquement inadéquate, car l'atmosphère de méthane et d'ammoniac est superficielle. L'aspect, l'albedo et la turbulence de la surface sont incompatibles avec les propriétés optiques d'une énorme enveloppe solide d'hydrogène et d'hélium.

On admet habituellement, sur la base des théories cosmogoniques d'accrétion, que les planètes géantes renferment une quantité majeure

([6]) *C. R. Soc. Biol.*, 142, 1948, p. 1409.

([7]) C. W. Hooker et F. R. Forbes, *Endocrinology*, 41, 1947, p. 158.

([1]) A. Dauvillier, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 220; *Genèse, nature et évolution des planètes*, 1 vol. 350 pages, Paris, Hermann, 1947.

([2]) *The creation of the Universe*, 1 vol. 147 pages, New-York, Viking Press, 1952.

d'hydrogène et cette hypothèse a, jusqu'à ce jour, empêché la compréhension de leur structure. Le calcul montre qu'une atmosphère isotherme d'hydrogène à 150° K provoquerait sur Jupiter, une variation de pression de 10^6 pour une dénivellation de 260 km seulement. Dans ces conditions, l'hydrogène deviendrait solide à une faible profondeur et aucune turbulence ne pourrait se manifester. Nous voulons montrer, au contraire, que, sur la base des théories de filiation, on est conduit à admettre qu'elles ont perdu, lors de leur extraction du Soleil, la totalité de l'hydrogène libre et de l'hélium et comment cette hypothèse rend compte de leur densité et de leur aspect.

Dans une précédente Note ([3]) nous avons déjà montré que de telles considérations rendaient aisément compte de la nature des planètes terrestres et des météorites et qu'elle donnait une base théorique à la géochimie. Nous partirons du même mélange de Russell précisé, pour les éléments plus lourds que l'hélium, par les *Tables d'abondance cosmique* dressées à partir des travaux de F. W. Clarke, H. Washington, W. Vernadsky, V. M. Goldschmidt, H. N. Russell, H. Brown. Le problème est alors complètement déterminé. Si, dans ces Tables, on combine les éléments selon leurs affinités, à haute, puis à basse température, on obtient une représentation quantitative approchée de la nature des planètes géantes Le noyau aura la structure d'une planète terrestre : il sera formé d'une partie centrale de ferro-nickel, de densité 8,0, entouré d'une scorie de sulfures, phosphures, carbures et siliciures métalliques et d'une lithosphère de silicates terreux, recouverte d'halogénures alcalins, de densité 3,5 et de même masse. Sa densité moyenne : 4,9 est très voisine de celle des planètes terrestres. Il est environné d'un « océan » de structure complexe, formé d'une épaisse couche de glaces (H_2O, H_2S) de Bridgman (44 %) de forte densité, surmontée d'une couche gazeuse fortement comprimée de néon (12,7 %, densité : 1,2), sur laquelle flotte l'ammoniac solide (22 %, $d = 0{,}82$), lui-même recouvert d'un océan de même masse de méthane liquéfié (20 %, $d = 0{,}41$). La densité moyenne de l'ensemble, obtenue par différence, est égale à 1,0. Les densités des satellites des planètes géantes sont comprises entre ces limites (3,7-1,9). La banquise d'ammoniac est disloquée par la rotation différentielle.

La structure interne de Jupiter est, par exemple, donnée par le tableau suivant :

	Masses (%).	Densités (g cm^{-3}).	Volumes (10^{27} cm^3).	Épaisseurs (10^8 cm).
Noyau	16,6	8,0	39	21
Lithosphère	16,1	3,5	87	10
Océans	67,3	1,0	1274	39
Jupiter	1900 . 10^{27} g	1,36	1400	70

([3]) A. Dauvillier, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1081.

L'atmosphère est, comme on le sait, due à la tension de vapeur de cette enveloppe. Elle est formée d'une épaisseur de 150 m de méthane normal et de 7 m d'ammoniac normal, auxquels s'ajoute vraisemblablement un reliquat d'hydrogène et d'hélium. La Tache Rouge que nous avions, dès 1941, considérée comme un continent d'ammoniac solide flottant dans une atmosphère d'azote comprimé, flotte en réalité, sur l'atmosphère de néon et est immergée dans l'océan de méthane.

Cette structure, dénuée de tout arbitraire, est en accord avec la mécanique céleste pour donner un très faible moment d'inertie dû à la faible densité superficielle. Elle s'accorde avec la rotation différentielle, résidu des effets mécaniques de surface provoqués par la naissance des satellites. Il nous faut encore la justifier en montrant comment les planètes géantes ont pu perdre leur atmosphère d'hydrogène et d'hélium.

Le mélange de Russell ne comportant que 8 %, au plus, d'éléments plus lourds que l'hélium et Jupiter ayant perdu la presque totalité de son hydrogène et tout son hélium, sa masse primitive était 9 fois plus grande (ou 4,5 fois, d'après la théorie des planètes jumelles). En admettant une densité moyenne initiale, justifiée par d'autres considérations, de l'ordre de celle de l'air normal, son volume primitif aurait été comparable à celui du Soleil. La vitesse critique moléculaire d'évasion à la surface d'une telle planète est de 40 km/s, c'est-à-dire que les atomes doués d'une vitesse supérieure à 40/4, soit 10 km/s, s'échapperont en quelques milliers d'années. Cette vitesse est celle de l'hélium à 15 900° K et il a suffi que la température superficielle atteigne cette valeur pendant la contraction de la planète pour que l'hélium s'échappe. Cette vitesse critique est atteinte par l'hydrogène atomique à 4 000° K, température voisine de celle des taches solaires pour laquelle tous les hydrures lourds et légers sont déjà formés.

C'est à ce stade gazeux raréfié à haute température que les éléments se sont séparés sous l'influence de la gravité par *condensation fractionnée* (pluies), en passant par leurs points d'ébullition, au cours du très rapide refroidissement. La diffusion seule est incapable d'opérer un tel fractionnement, malgré la convection et la turbulence.

On calcule de même, pour Saturne, une vitesse critique de 6,1 km/s égale à la vitesse de l'hélium à 6 000° K. Saturne a perdu tout son hydrogène libre, mais a retenu 9 % d'hélium, qui, comprimé sous la pression de 10^5 atm, atteint la densité limite 0,12 et donne à la planète la densité 0,7.

M. le **Président** dépose sur le Bureau de l'Académie un Ouvrage intitulé : *Figures pharmaceutiques françaises. Notes historiques et portraits* (1803-1953),

dont M. René Fabre a écrit la *Préface* et qui contient entre autres articles des Notices de MM. Maurice Javillier, Marcel Delépine, Raoul Combes, Gabriel Bertrand, Paul Lebeau, René Souèges, Charles Dufraisse.

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le Bureau de l'Académie un fascicule intitulé : *Onoranze a Vito Volterra*, consacré aux Cérémonies qui ont eu lieu à Ancone en 1950 à la mémoire de ce Savant.

M. **Paul Fourmarier** adresse en hommage à l'Académie une collection de tirages à part de ses derniers travaux de géologie.

M. **Gottlieb Flückiger** adresse en hommage à l'Académie 1° un Mémoire intitulé : *Problèmes de l'immunisation contre la fièvre aphteuse dans la pratique;* 2° un Ouvrage de M. W. Hofmann intitulé : *Die Fortpflanzungsstörungen des Rindes und deren Behebung*, dont il a écrit les *Préfaces*.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Gustave Ribaud**.

Mémorial des sciences physiques. Fasc. LVI. *Conduction thermique dans les gaz raréfiés. Coefficient d'accommodation*, par F. Marcel Devienne.

PLIS CACHETÉS.

A la demande de l'auteur, le pli cacheté accepté en la séance du 4 mai 1953 et enregistré sous le n° 13 091, est ouvert par M. le Président.

Le document qui en est retiré contient une Note de M. **Jean-Pierre Guermont** intitulée : *Sur quelques diamines tertiaires et composés d'ammonium quaternaires diacétyléniques*, qui, à la demande de M. **Tréfouël**, sera insérée dans les *Comptes rendus*.

DÉSIGNATIONS.

MM. **Léon Binet** et **Robert Courrier** sont désignés pour représenter l'Académie à la Cérémonie du Souvenir, organisée par la Fédération Nationale des Médecins du Front, qui aura lieu à la Faculté de médecine de Paris, le 11 novembre 1953.

CORRESPONDANCE.

M. **Francis Perrin** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de physique générale, par le décès de M. *Jean Becquerel*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Bibliographie de J. J. Berzelius*, publiée au nom de l'Académie Royale des sciences de Suède, par Arne Holmberg. Première partie. *Ouvrages imprimés*. Deuxième supplément. Seconde partie. *Manuscrits*. Supplément (imp. en langue suédoise).

2° Colloques internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique. XXXVI. *Les méthodes formelles en axiomatique*. Paris, décembre 1950.

3° International Union for the protection of nature. *A Guide to Conservation*, by E. Laurence Palmer.

4° *Communications au XIIIe Congrès international de chimie pure et appliquée*, par MM. M. M. Doubinine, Y. I. Guérassimov, G. S. Jdanov, Z. V. Zvonkova, K. T. Porochine, V. V. Korchak, E. D. Kaverzniéva (imp. en langues russe et française).

5° IVe Congrès des Ingénieurs des Pays Arabes, Beyrouth, 19-22 juillet 1950. *Géologie et hydraulique au Liban ou étude géologique préliminaire d'une retenue sur le Litani*, par Louis Dubertret.

6° République libanaise. Ministère des Travaux publics. *Carte géologique au* 50 000e : *Feuille de Saida, de Rayak, de Baalbek, de Djezzine, de Sir ed Danié, de Beyrouth, de Tripoli, de Qartaba, de Merdjayoun, de Zahlé.*

Il signale également un fascicule polycopié : Documentation mathématique. Textes publiés sous la direction de Paul Belgodère. Fasc. 25. *État des périodiques de mathématiques et de physique figurant à la Bibliothèque de la Sorbonne*. Liste dressée d'après les registres de la Sorbonne, par Mme Siestrunk.

ALGÈBRE. — *Analyse harmonique dans les groupes localement compacts*. I. Note de M. **Shin-ichi Matsushita**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Étude de l'analyse harmonique dans les groupes localement compacts sans aucune restriction, par exemple abélien ou unimodulaire; pour cela, on définit l'espace des caractères et construit une mesure de Radon positive sur celui-ci au moyen de l'analyse fonctionnelle d'algèbre de Banach.

1. On considère un groupe G localement compact d'éléments $x, y, \ldots$ (e étant l'élément unité), qui ne sera supposé ni abélien ni unimodulaire sauf

mention expresse du contraire. Rappelons d'abord les définitions des principaux espaces utilisés :

$L^2(G)$, espace (hilbertien) des fonctions de carré sommable sur G pour la mesure de Haar (à gauche) dx;

$L(G)$, espace normé des fonctions sommable pour dx, qui n'est autre qu'un groupe-algèbre au sens de M. I. E. Segal (¹), muni de l'opération * telle que $f^\star(x) = \overline{f(x^{-1})}\rho(x)$ (²);

$H(G)$, sous-espace normé réel de $L(G)$, constitué par les éléments hermitiens, $f^\star = f$.

Alors la boule unité fermée E du dual $\Gamma(H(G))$ de l'espace $H(G)$ est faiblement compacte (³); soit Π l'ensemble de toutes les fonctions linéaires φ sur $L(G)$ telles qu'on ait $\varphi(f^\star f) \geqq 0$ et $\varphi(f^\star) = \overline{\varphi(f)}$. Π est alors considéré une partie fermée convexe $\hat{\Pi}$ de $\Gamma(H))$. En posant $E_0 = E \cap \hat{\Pi}$, E_0 est régulièrement convexe et possède un suffisamment grand nombre de points extrémaux (p. extr.), d'après le théorème connu de MM. Krein et Milman (⁴).

Définition. — Désignant l'ensemble des p. extr. de E_0 par $S(E_0)$, on appelle *espace de caractères* $V_0(S(E_0) \cup \theta)^a - (\theta)$, θ étant l'origine de E_0 et $(.)^a$ l'adhérence de (.), et *transformée généralisée de Fourier* (*t. g. F.*) de f la fonction $\tilde{f}$ (faiblement continue) sur V_0 définie par $\tilde{f}(\varphi) = \varphi(f)$, $f \in L(G)$.

V_0 est alors localement compact par rapport à la topologie faible; si G est abélien, V_0 coïncide avec le groupe dual $\hat{G}$ de G. $\tilde{f}$ s'écrit comme

$$\tilde{f}(\varphi) = \int_G \overline{\xi_\varphi(x)} f(x)\, dx$$

pour chaque φ de V_0, où ξ_φ est une fonction continue de type positif sur G, $|\xi_\varphi(x)| \leqq 1$; pour que $\varphi \in S(E_0)$, il faut et il suffit que ξ_φ soit élémentaire et $\xi_\varphi(e) = 1$ (⁵).

2. PROPOSITION 1. — *Pour chaque* $\varphi \in \Pi$, $I_\varphi = Ens.(f;\ \varphi(g^\star f) = 0$ *pour tout* $g \in L(G)$ *est un idéal à gauche fermé de* $L(G)$, *tel que* $L(G)/I_\varphi = \{X_f, f \in X_f\}$ *soit un espace pré-hilbertien, relatif au « produit scalaire »* $(X_f, X_g)_\varphi = \varphi(g^\star f)$.

En posant $L^{1,2}(G) = L(G) \cap L^2(G)$, $L^{1,2}(G)/I_\varphi$ est un sous-espace pré-hilbertien de $L(G)/I_\varphi$ pour chaque φ.

(¹) *Trans. Amer. Math. Soc.*, 53, 1947, p. 73-88.

(²) $\rho(x)$ désigne la densité de mesure de Haar à droite, c'est-à-dire $d(x^{-1}) = \rho(x)\,dx$; $\rho(x) = \Delta(x^{-1})$ dans la notation de M. Weil; *voir* A. WEIL, *Actual. Sc. Ind.*, 869, p. 39-40.

(³) S. KAKUTANI, *Proc. Imp. Acad.*, 16, 1940, et J. DIEUDONNÉ, *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 59, 1942, p. 128, th. 22.

(⁴) *Studia Math.*, 9, 1940, p. 133-138.

(⁵) *Voir* par exemple, H. CARTAN et R. GODEMENT, *Ann. Éc. Norm.*, 3, 64, 1946, p. 79-99, ou R. GODEMENT, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 63, 1948, p. 1-84.

Notations. — B_0, Ens. $(f^\star f;\ f\in L^{1,2}(G))$; B, Ens. $(f^\star f;\ f\in L(G))$; $(.)_\varphi$, $(.)_R$ ou $(.)_K$, enveloppe positive, réelle, ou resp. complexe de $(.)$; $\tilde{X}$, Ens. $(\tilde{f};\ f\in X,\ X\subset L(G))$;

C(X), espace des fonctions continues bornées sur X.

PROPOSITION 2. — $B_0\subset L_C\equiv L(G)\cap C(G)$, *et* $h(e)\geqq 0$ *pour tout* $h\in B_0$; *de plus, on a* $g^\star f = h_1^\star h_1 + ih_2^\star h_2 - (h_3^\star h_3 + ih_4^\star h_4)$, *où* $h_k = (1/2)(g+(-i)^{k-1}f)$ *pour tout* $f,\ g\in L(G)$.

THÉORÈME 1. — *La fonctionnelle* π *définie par* $\pi(\tilde{f}) = f(e)$ *pour tout* $f\in(B_C)_K$ *engendre une mesure de Radon positive* $d\varphi$ *sur* V_0, *où* $B_C = B\cap C(G)$.

LEMME 1. — *Si* $\tilde{f}(\varphi)\geqq 0$ *pour tout* $\varphi\in V_0$, $f\in L_C$, *alors* $f(e)\geqq 0$.

Pour un voisinage compact U, $\xi_U(x)=\int_G c_U(xy)c_U(y)\,dy$ [6] est une fonction continue et de type positif, et si $\tilde{f}(\varphi)\geqq 0$ pour tout $\varphi\in V_0$, aussi $\varphi'(f)\geqq 0$ pour tout $\varphi'\in\hat{\Pi}$; ceci étant,

$$\varphi_{\xi_U}(f)=\int_G \xi_U(x)f(x)\,dx=\int_U c_U(t)\int_{U^{-1}} c_U(s^{-1})f(ts)\,ds\,dt\geqq 0.$$

Si $f(e)<0$ et W soit un voisinage de e tel qu'on ait $f(x)<0$, il est contradictoire pour $UU^{-1}\subset W$, d'où le lemme.

M étant un lattice vectoriel réel engendré par $(\tilde{B}_C)_K$ et $L^+(V_0)$ [7], en posant $\hat{\pi}(g)=\inf_{\tilde{g}^+\leqq\tilde{h}}\pi(\tilde{h})$, $\tilde{h}\in(\tilde{B}_C)_\varphi$, pour tout $\tilde{g}\in M$, $\hat{\pi}$ est bien définissable sur M, sous-additive et positivement homogène et $\pi\leqq\hat{\pi}$ sur $(\tilde{B}_C)_R$; d'après le théorème connu de Hahn-Banach, il y a une fonctionnelle additive π_0 sur M telle qu'on ait $\pi=\pi_0$ sur $(\tilde{B}_C)_R$. Posons $\hat{\pi}(\tilde{g})=\pi_0^+(\tilde{g}^+)-\pi_0^+(-\tilde{g}^-)$, où $\pi_0^+(\tilde{g}^+)=\sup\pi_0(\tilde{h})$ pour $0\leqq\tilde{h}\leqq\tilde{g}^+$, $\tilde{h},\ \tilde{g}\in M$, $\hat{\pi}$ définit une mesure de Radon positive, et $\hat{\pi}=\pi_0=\pi$ sur $(\tilde{B}_C)_R$, d'où résulte le théorème 1.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les fonctions à centre.*
Note de M. **Nicolas Pastidès**, présentée par M. Paul Montel.

1. Soit $f(z)$ une fonction analytique au point $z=0$, telle que $f(0)=0$. $f'(0)=s=e^{i\alpha\pi}$, α étant un nombre irrationnel. La fonction $f(z)$ étant donnée par son développement $f(z)=sz+\sum_{n=2}^{\infty}a_n z^n$ nous cherchons une série entière de la forme $\Phi(z)=z+\sum_{n=2}^{\infty}\beta_n z^n$, satisfaisant l'équation $f[\Phi(z)]=\Phi(sz)$.

---

(6) c_U est une fonction caractéristique de U.

(7) $L^+(.)$ désigne l'ensemble des fonctions continues $\geqq 0$, nulles en dehors d'ensembles compacts.

La détermination formelle de cette série est toujours possible, les β_n étant donnés en fonction des a_n par les équations suivantes :

$$(E)\quad \begin{cases} (s^2-s)\beta_2 = a_2\beta_1^2, \\ \dots\dots\dots\dots, \\ (s^n-s)\beta_n = S_n(a_2, \dots, a_n, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_{n-1}), \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots ; \end{cases}$$

où $\beta_1 = 1$ et S_n est un polynome à coefficients positifs.

Si la série $\Phi(z)$ ainsi déterminée a un rayon de convergence non nul, nous dirons avec G. Julia ([1]) que $z=0$ est un centre pour la fonction $f(z)$. Dans cette Note, nous établissons deux théorèmes sur les fonctions à centre.

2. Considérons un nombre ε, $0<\varepsilon<1$, arbitrairement petit. Relativement à ε, nous définissons l'ensemble $\{n_p\}$ $(p=1, 2, \dots)$, comme étant l'ensemble des valeurs de n pour lesquelles $|s^n - s| < \varepsilon$.

Théorème I. — *S'il existe un nombre ρ tel que l'on ait pour tout p, $|\beta_{n_p}| < \rho^{n_p}$, la série $\Phi(z)$ a un rayon de convergence non nul.*

Voici les grandes lignes de la démonstration.

Nous posons $A_n = |a_n|$, et nous considérons les séries suivantes :

$$\varphi(z) = \varepsilon z - \sum_{n=2}^{\infty} A_n z^n \quad \text{et son inverse} \quad \varphi^{-1}(z) = \frac{1}{\varepsilon} z + \sum_{n=2}^{\infty} \alpha_n z^n,$$

$$\psi(z) = \frac{1}{\varepsilon} z - \sum_{n=2}^{\infty} c_n z^n, \quad \text{où} \quad c_n = \begin{cases} \alpha_n \text{ si } n \notin n_p, \\ \max(\alpha_{n_p}, \rho^{n_p}) \text{ si } n = n_p ; \end{cases}$$

la série inverse de $\psi(z)$, $\psi^{-1}(z) = \varepsilon z + \sum_{n=2}^{\infty} d_n z^n$; la série $\psi(z) = \varepsilon z - \sum_{n=2}^{\infty} d_n z^n$ et son inverse $\psi^{-1}(z) = (1/\varepsilon)z + \sum_{n=2}^{\infty} \delta_n z^n$. Toutes ces séries ont des rayons de convergence non nuls et l'on a

$$d_n \geqq A_n, \qquad \delta_n \geqq c_n \geqq \alpha_n > 0.$$

Le théorème sera prouvé, si nous prouvons que $\delta_n \geqq |\beta_n|$.

Or, pour $n < p_1$, la comparaison des équations (E) à celles qui donnent les α_n en fonction des A_n, nous montre que $\alpha_n \geqq |\beta_n|$ d'où $\delta_n \geqq |\beta_n|$.

Pour n quelconque, on procède par récurrence : Si pour $n < N$ on a $\delta_n \geqq |\beta_n|$, on a aussi $\delta_N \geqq |\beta_N|$. En effet,

$$\beta_N = \frac{S_N(a_2 \dots, a_N, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_{N-1})}{s^n - s} \quad \text{et} \quad \delta_N = \frac{S_N(d_1, d_2, \dots, d_N, \delta_1, \delta_2, \dots, \delta_{N-1})}{\varepsilon}$$

Si $N \notin n_p$, alors $|s^N - s| \geqq \varepsilon$ et, comme $d_n > A_n$, on a $\delta_N \geqq |\beta_N|$.

Si $N = n_p$, alors $\delta_{n_p} \geqq c_{n_p} = \max(\alpha_{n_p}, \rho^{n_p}) \geqq |\beta_{n_p}|$ d'après l'hypothèse.

([1]) *J. Math. pures et appl.*, 83, 1918, p. 236 et suiv.

3. Soit $F(z) = z + \sum_{n=2}^{\infty} b_n z^n$ la série inverse de $\Phi(z)$, et $f^1(z), f^2(z), \ldots, f^n(z), \ldots$ la suite des itérées de $f(z)$. Posons :

$$\varphi_n(z) = \frac{z + s^{-1} f^1(z) + s^{-2} f^2(z) + \ldots + s^{-n+1} f^{n-1}(z)}{n} = z + \sum_{p=2}^{\infty} a_{n,p} z^p.$$

Nous disons que $\varphi_n(z)$ tend formellement vers $F(z)$ quand $n \to \infty$, si, quel que soit p, $\lim_{n \to \infty} a_{n,p} = b_p$.

THÉORÈME II. — *Que la fonction $f(z)$ soit à centre ou non, la série $\varphi_n(z)$ tend formellement vers $F(z)$ quand $n \to \infty$.*

En effet, on a d'abord quel que soit p,

$$\lim \frac{1 + s^p + s^{2p} + \ldots + s^{(n-1)p}}{n} = 0.$$

D'autre part, comme,

$$f[\Phi(z)] = \Phi(sz), \qquad \text{on a} \qquad f^n[\Phi(z)] = \Phi(s^n z);$$

donc

$$\varphi_n[F^{-1}(z)] = \varphi_n[\Phi(z)] = \frac{\Phi(z) + s^{-1}\Phi(sz) + s^{-2}\Phi(s^2 z) + \ldots + s^{-n+1}\Phi(s^{n-1} z)}{n}.$$

Le coefficient de z^{p+1} dans le développement du second membre est

$$\frac{1 + s^p + s^{2p} + \ldots + s^{(n-1)p}}{n} \beta_{p+1}$$

et tend vers zéro quand n tend vers l'infini. On a donc formellement

$$\lim_{n \to \infty} \varphi_n[F^{-1}(z)] = z \qquad \text{ou} \qquad \lim_{n \to \infty} \varphi_n(z) = F(z).$$

4. Du théorème qui précède on peut déduire le corollaire suivant, qui comprend un théorème de G. Julia ([2]) à savoir que si la suite $\{f^n(z)\}$ est normale la fonction $f(z)$ est à centre.

COROLLAIRE. — *Si la suite $\{f^n(z)\}$ est normale dans un certain domaine D qui renferme l'origine, la suite $\{\varphi_n(z)\}$ converge uniformément dans D vers $F(z)$.*

La suite $\{f^n(z)\}$ étant normale dans D, elle est bornée dans ce domaine puisque $f^n(0) = 0$. Il s'ensuit que la suite $\{\varphi_n(z)\}$ est aussi bornée dans D, donc elle forme dans ce domaine une famille normale. Comme d'autre part cette suite converge formellement vers $F(z)$, on conclut que $F(z)$ a un rayon de convergence non nul et que dans D la suite $\{\varphi_n(z)\}$ tend uniformément vers $F(z)$. La série $F(z)$ ayant un rayon de convergence non nul, la fonction $f(z)$ est à centre.

([2]) *Ibid.*, p. 239-242.

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Équations qui se décomposent.* Note de M. **Henri Pailloux**, présentée par M. Henri Villat.

Après avoir indiqué la forme générale des solutions d'une équation aux dérivées partielles linéaire, l'auteur donne la solution générale d'une équation $\Omega^m u = 0$, ou $\Omega_1 \Omega_2 u = 0$, connaissant les solutions des équations $\Omega v = 0$, ou $\Omega_1 u = 0$, $\Omega_2 w = 0$, les Ω étant des opérateurs indépendants des variables.

1. Soit $u(x_i)$, $(i = 1, 2, \ldots, n+1)$ la solution générale d'une équation aux dérivées partielles, linéaire et homogène, à $n+1$ variables, et d'ordre quelconque. Le théorème de Cauchy-Kowalewski affirme que la solution générale dépend d'un certain nombre de fonctions arbitraires $\varphi_k(a_h)$, dépendant de n variables a_h, définies dans un domaine D où l'élément de volume est $d\tau$. Si l'on considère u comme une fonctionnelle des φ, il est possible de faire un choix de ces dernières fonctions, de manière que la dérivée fonctionnelle de u par rapport à φ_k soit une solution de l'équation proposée. Il en résulte que la solution générale est de la forme suivante, pour un nombre convenable de valeurs de l'indice k,

$$u(x_i) = \sum_k \int_D u_k(x_i, a_h)\, \varphi_k(a_h)\, d\tau. \tag{1}$$

Les u_k sont des solutions particulières de l'équation proposée, linéairement indépendantes, et contenant chacune n paramètres a_h.

Le nombre de fonctions arbitraires peut dépendre de la manière de conduire les calculs, ou de la nature des conditions de Cauchy.

2. Dans le cas particulier d'une équation linéaire, homogène et à coefficients constants,

$$\Omega(\mathrm{T}, \mathrm{X}_i)\, u(t, x_i) = 0, \qquad \left(\mathrm{T} = \frac{\partial}{\partial t},\ \mathrm{X}_i = \frac{\partial}{\partial x_i},\ i = 1, 2, \ldots, n\right). \tag{2}$$

on trouve la solution

$$u(t, x_i) = \sum_\nu \int_D e^{b_\nu t + \Sigma a_i x_i} \varphi(a_i)\, d\tau \qquad (d\tau = da_1\, da_2 \ldots da_n),$$

les b_ν sont les racines, supposées simples, de l'équation algébrique $\Omega(b, a_i) = 0$.

3. Cette méthode ne permet pas facilement de voir si l'on a toutes les solutions de l'équation (2). Aussi est-il préférable de considérer l'équation (2) comme une équation différentielle de la fonction u de la seule variable t, les X_i étant de simples paramètres. Admettons pour commencer que le polynome Ω n'est divisible par aucun carré. L'équation caractéristique de l'équation différentielle en $u(t)$ n'a que des racines distinctes en général, r_ν, racines de l'équa-

tion algébrique $\Omega(r, X_i) = 0$, et la *solution générale* de l'équation différentielle considérée peut se mettre sous la forme suivante

$$u(t) = \sum_{\nu} C_{\nu} e^{r_{\nu} t}.$$

Les C_{ν} sont des quantités indépendantes de t, mais pouvant dépendre des x_i, tandis que les r_{ν} sont des opérateurs algébriques en X_i. Remplaçons les C_{ν} par des fonctions arbitraires φ_{ν} écrites à droite de l'opérateur, nous trouvons la *solution complète* de l'équation proposée sous la forme symbolique suivante :

$$u(t, x_i) = \sum_{\nu} e^{t r_{\nu}(X_i)} \varphi_{\nu}(x_i).$$

4. Pour l'équation $\Omega^m u = 0$, la méthode donnée au paragraphe 2 permet de montrer que sa solution générale est un polynome en t, de degré $m - 1$, dont les coefficients sont la solution arbitraire de l'unique équation $\Omega v = 0$.

5. Soit l'équation $\Omega_1 \Omega_2 u = 0$, Ω_1 et Ω_2 étant deux opérateurs indépendants des variables, et sans diviseur commun, on peut montrer que la solution générale est la somme des solutions générales des deux équations $\Omega_1 v = 0$, $\Omega_2 w = 0$.

6. Il en résulte que la condition nécessaire et suffisante pour que les deux équations

$$\Omega_1 u = f_1, \qquad \Omega_2 u = f_2,$$

aient une solution commune, Ω_1 et Ω_2 étant premiers entre eux, est que l'on ait identiquement

$$\Omega_1 f_2 = \Omega_2 f_1.$$

On peut établir, en utilisant seulement les propriétés des polynomes premiers entre eux, que le système différentiel

$$\Omega_k u = f_k \qquad (k = 1, 2, \ldots, n),$$

où les Ω_k sont des polynomes premiers entre eux, possède une solution et une seule, si les conditions nécessaires et suffisantes d'intégrabilité

$$\Omega_i f_j = \Omega_j f_i$$

sont vérifiées. La solution, unique, s'obtient à partir de dérivations sur les f_k.

7. Les résultats des paragraphes 3 et 5 peuvent être étendus aux équations aux dérivées partielles linéaires et à coefficients quelconques. Dans le dernier cas, on doit supposer que les opérateurs Ω_1 et Ω_2 sont échangeables. De tels couples d'opérateurs existent.

GÉOMÉTRIE. — *Sur les variétés pseudokähleriennes à courbure holomorphique constante.* Note (*) de MM. **Kentaro Yano** et **Isamu Mogi**, présentée par M. Joseph Pérès.

Les variétés pseudokähleriennes à courbure holomorphique constante. Axiome des plans holomorphiques. Mobilité libre holomorphique. Distance entre deux points conjugués sur une géodésique.

1. Considérons une variété pseudokählerienne, c'est-à-dire, une variété de dimension paire $2n$ de classe C^4 dans laquelle on se donne une métrique définie positive $ds^2 = g_{jk}(x)\,dx^j\,dx^k$ de classe C^3 et un tenseur symétrique gauche $\varphi_{ij}(=g_{ia}\varphi^a{}_j)$ de classe C^3 satisfaisant aux conditions :

(i) $$g_{ab}\varphi^a{}_i\varphi^b{}_j = g_{ij} \qquad \text{(Hermite)},$$

(ii) $$(\varphi^i{}_{j,k} - \varphi^i{}_{k,j})\,\varphi^j{}_l - (\varphi^i{}_{j,l} - \varphi^i{}_{l,j})\,\varphi^j{}_k = 0, \qquad \text{(Eckmann et Frölicher)}$$

(iii) $$\varphi_{ijk} \equiv \varphi_{ij,k} + \varphi_{jk,i} + \varphi_{ki,j} = 0, \qquad \text{(Kähler)};$$

où la virgule désigne la dérivée partielle par rapport aux coordonnées x^i. La dérivée partielle, dans (ii) et (iii), peut être remplacée par la dérivée covariante par rapport aux symboles de Christoffel formés avec les g_{ij}. Nous désignerons la dérivée covariante par ;

Or, en combinant (i), (ii) et (iii), on obtient

$$\varphi_{ijk}\varphi^j{}_l - \varphi_{ijl}\varphi^j{}_k - 2\,\varphi_{jk;i}\varphi^j{}_l = 0.$$

Ainsi, sous les conditions (i) et (ii), (iii) est équivalente à

(iv) $$\varphi_{jk;i} = 0.$$

2. Si l'on prend un vecteur unitaire u^i, alors le vecteur $v^i = \varphi^i{}_j u^j$ est aussi unitaire et orthogonal à u^i. Nous appelons *plan holomorphique* le plan déterminé par u^i et $v^i = \varphi^i{}_j u^j$, et *courbure holomorphique* la courbure k déterminée par un plan holomorphique :

(1) $$k = -\,R_{ijkl}u^i v^j u^k v^l \qquad (v^i = \varphi^i{}_j u^j)$$

où R_{ijkl} est le tenseur de Riemann-Christoffel.

Pour que la courbure holomorphique en un point soit constante pour n'importe quel plan holomorphique, il faut et il suffit qu'en ce point, le tenseur de courbure ait la forme :

(2) $$R_{ijkl} = \frac{k}{4}\left[(g_{jk}g_{il} - g_{jl}g_{ik}) - (\varphi_{jk}\varphi_{il} - \varphi_{jl}\varphi_{ik}) - 2\,\varphi_{ij}\varphi_{kl}\right].$$

S'il en est ainsi en tout point, k est une constante absolue.

(*) Séance du 19 octobre 1953.

Dans une variété pseudokählerienne à courbure holomorphique constante, la courbure générale $K = - R_{ijkl} u^i v^j u^k v^l$ déterminée par deux vecteurs unitaires orthogonaux u^i et v^i est donnée par

$$K = \frac{k}{4}(1 + 3\lambda^2), \tag{3}$$

où $\lambda = \varphi_{ij} u^i v^j$; λ donne ainsi $\cos\theta$, θ étant l'angle entre u^i et $\varphi^i{}_j v^j$. La formule (3) met en évidence le fait que

$$\frac{k}{4} \leqq K \leqq k \quad \text{pour} \quad k > 0 \qquad \text{et} \qquad \frac{k}{4} \geqq K \geqq k \quad \text{pour} \quad k < 0.$$

3. S'il existe toujours une surface à deux dimensions totalement géodésique passant par un point arbitraire et tangente à un plan holomorphique arbitraire en ce point, nous disons que la variété satisfait à *l'axiome des plans holomorphiques*.

Pour qu'une variété pseudokählerienne satisfasse à l'axiome des plans holomorphiques, il faut et il suffit que la variété soit à courbure holomorphique constante.

Si la variété pseudokählerienne admet un groupe de déplacements qui déplacent deux vecteurs arbitraires u^i et $\varphi^i{}_j u^j$ en un point arbitraire P en deux vecteurs arbitraires u'^i et $\varphi'^i{}_j u'^j$ en un point arbitraire P', nous disons que la variété admet la *mobilité libre holomorphique*.

Pour qu'une variété pseudokählerienne admette la mobilité libre holomorphique, il faut et il suffit que la variété soit à courbure holomorphique constante.

4. Dans une variété pseudokählerienne à courbure holomorphique constante positive, les équations de Jacobi

$$\frac{\delta^2 \eta^i}{ds^2} + R^i{}_{jkl} \frac{dx^j}{ds} \frac{dx^k}{ds} \eta^l = 0$$

pour la variation η^i des géodésiques donnent

$$\frac{\delta^2 \lambda}{ds^2} = - k\lambda; \qquad \frac{\delta^2}{ds^2}\left(\eta^i + \lambda\varphi^i{}_a \frac{dx^a}{ds}\right) + \frac{k}{4}\left(\eta^i + \lambda\varphi^i{}_a \frac{dx^a}{ds}\right) = 0,$$

où δ/ds désigne la dérivée covariante le long de la géodésique et

$$\lambda = \varphi_{ij} \frac{dx^j}{ds} \eta^i.$$

Donc, en adoptant les coordonnées de Fermi le long de la géodésique et en supposant $\eta^i = 0$ pour $s = 0$, on obtient

$$\lambda = c \sin\sqrt{k}\, s, \qquad \eta^i + \lambda\varphi^i{}_a \frac{dx^a}{ds} = a^i \sin\frac{\sqrt{k}}{2} s,$$

où c et a^i sont constantes, d'où, dans une variété pseudokählerienne à courbure holomorphique constante positive, la distance entre deux points conjugués sur une géodésique est constante et égale à $2\pi/\sqrt{k}$, k étant la courbure holomorphique constante positive.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Rectification au texte d'une Note antérieure* (¹) Note de M. **Paul Lévy**, transmise par M. Maurice Fréchet.

Il s'agit d'une Note sur les processus markoviens et stationnaires du cinquième type. Dans les six premières lignes du n° 3, le mot *stationnaire* a été écrit quatre fois par erreur. Il faut le remplacer par *instantané*. Cette erreur, qui rend le texte incompréhensible, a été signalée à l'auteur par M. K. L. Chung.

MÉCANIQUE. — *Sur l'excitation asynchrone.* Note de M. **Nicolas Minorsky**, présentée par M. Henri Béghin.

Dans cette Note on étudie le phénomène de l'excitation asynchrone et l'on montre que ce phénomène est dû au changement de la configuration topologique des courbes intégrales.

Dans la Note précédente (¹), il a été montré que l'extinction asynchrone s'explique par la perte de stabilité de l'oscillation existante pour une fréquence suffisamment grande de l'excitation périodique extérieure (e. p. e., pour abréger). Dans la présente Note, on étudie le phénomène inverse, à savoir : l'apparition d'une oscillation sous l'influence d'une e. p. e. de fréquence quelconque.

Il est à remarquer que les deux phénomènes sont de natures tout à fait différentes. En effet, l'extinction a lieu dans n'importe quelque système auto-entretenu pourvu que la fréquence de l'e. p. e. soit assez grande. Quant à l'excitation, elle n'est observée que dans les systèmes oscillatoires non linéaires « durs », c'est-à-dire ceux dont les caractéristiques s'expriment par des polynomes au moins du cinquième degré. En outre, pour que l'excitation puisse se produire, il faut qu'une condition supplémentaire soit remplie comme on le verra dans la suite.

L'équation différentielle qui régit le phénomène d'excitation est

$$\ddot{x} - (a + cx^2 - ex^4)\,\dot{x} + x = y \sin \omega t, \qquad \text{(A)}$$

(¹) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1630.

(¹) N. Minorsky, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 643.

où a, c, e et γ sont des petits nombres que nous supposerons positifs pour le moment. Pour commencer, supposons que $\gamma = 0$ et appliquons la méthode stroboscopique à l'équation (A); il vient

$$\text{(B)} \qquad \frac{dr}{d\tau} = -\sigma r(r^4 - \alpha r^2 - \beta); \qquad \frac{d\varphi}{d\tau} = \frac{gR}{r},$$

où

$$\sigma = \frac{E}{12}; \qquad E = \frac{e}{\varepsilon}; \qquad \alpha = \frac{2c}{\varepsilon}; \qquad \beta = \frac{8a}{\varepsilon}; \qquad g = \frac{\Gamma}{2\pi(\omega^2 - 1)},$$

la fonction $R = R(\varphi)$ ainsi que les autres notations étant les mêmes que dans la Note citée. Il est à noter que $d\varphi/d\tau = 0$ puisque $R(\varphi) = 0$ pour la même raison qu'avant [1]. La première équation (B) montre que pour $r \cong 0$ (l'état de repos), $dr/d\tau > 0$. Toutefois, ce n'est pas la condition que nous voulons avoir pour $\gamma = 0$. Ce que nous voulons établir, c'est que pour $\gamma = 0$ l'état de repos est stable. Changeons le signe de β [et, dès lors, celui de a dans (A)], ce qui donne la condition voulue. En outre $f(\rho) = \rho^2 - \alpha\rho + |\beta| = 0$, $\rho = r^2$, a maintenant deux racines positives ρ_1 et ρ_2 ce qui indique qu'il y a deux cycles limites (des cercles, dans la première approximation). On a ainsi une configuration topologique bien connue à savoir : un point singulier stable est entouré d'un cycle instable qui, à son tour, est entouré d'un cycle stable. Il en résulte qu'il n'y a pas d'oscillation dans ce cas.

Dans le plan de variables (β, ρ), $f(\rho) = 0$ représente une parabole passant par l'origine, dont l'axe est parallèle à l'axe des β et dont le sommet est de coordonnées $(-\alpha^2/4, \alpha/2)$. Pour $\beta < 0$, on a la configuration que nous venons de préciser. Pour $\beta > 0$, il n'y a qu'une seule racine positive et le point singulier est instable. On reconnaît ainsi le diagramme de bifurcation bien connu [2], le point $\beta = 0$ étant le point de bifurcation.

Supposons maintenant $\gamma \neq 0$. Dans ce cas le polynome dans (B) est $f(r) = r^5 - ar^3 + |\beta| r - v(\omega)$ où $v(\omega)$ est une fonction essentiellement positive (*voir* la Note citée). On voit ainsi que maintenant l'état de repos est instable et, comme il existe au moins une racine positive, il en résulte la configuration bien connue, à savoir : un point singulier instable entouré d'un cycle stable. De cette façon, l'oscillation apparaît dès que $\gamma \neq 0$. Le fait que $f(r) = 0$ peut avoir d'autres racines positives ne change en rien cette conclusion car l'oscillation s'établit toujours sur le cycle correspondant à la plus petite racine positive. On voit ainsi que la condition $\beta < 0$ est précisément cette condition supplémentaire qui a été mentionnée plus haut. Il est clair aussi qu'une fois l'oscillation établie de cette façon, elle peut être éteinte en augmentant la fréquence de l'e. p. e.

---

[2] H. Poincaré, *Figures d'équilibre d'une masse fluide*, Paris, 1903; A. Andronov et S. Chaikin, *Theory of oscillations*, Princeton University Press, 1949, p. 333.

Ce qui caractérise le phénomène d'excitation asynchrone proprement dit, est l'existence d'un point de bifurcation à laquelle s'ajoute aussi une condition particulière ($\beta < 0$). Sous ces conditions le phénomène d'excitation asynchrone s'explique par le changement de la structure topologique de courbes intégrales selon $\gamma = 0$ ou bien $\gamma \neq 0$.

AÉRODYNAMIQUE. — *Profils de vitesse de couche limite le long d'une plaque plane en fluide compressible.* Note (*) de MM. **Gérard Gontier** et **André Martinot-Lagarde**, présentée par M. Joseph Pérès.

Les auteurs montrent que les profils de vitesse dans la couche limite, laminaire ou turbulente, le long d'une plaque plane sont, jusqu'au nombre de Mach d'approche 0,8 et pour de faibles taux de variation du nombre de Mach le long de la plaque, identiques aux profils obtenus en fluide incompressible.

Continuant l'étude de l'influence de la compressibilité sur la distribution des vitesses dans la couche limite le long d'une plaque plane [1], nous avons fait des essais à nombre de Mach d'approche $M_0 \leq 0,8$ et avec une variation linéaire du nombre de Mach M le long de la frontière de la couche limite. Nous calculons la vitesse locale v à partir de la pression d'arrêt en supposant que la température d'arrêt est constante dans la couche limite.

A chaque abscisse x à partir du bord d'attaque, nous formons les rapports entre les vitesses v et la vitesse V à la frontière de la couche limite et les rapports entre les distances y à la plaque et la distance Δ telle que pour $y = \Delta$ on ait $v/V = 0,722$: la convention fixant Δ est choisie de façon que la pente de la courbe $v(y)$ en $y = \Delta$ ne soit ni trop grande ni trop petite; de plus Δ a une signification simple : en fluide incompressible, dans une couche limite turbulente établie, Δ est égal à l'épaisseur de déplacement δ_1. L'expérience donne Δ avec une précision plus grande que les différentes épaisseurs introduites usuellement, l'épaisseur de la couche limite, ou bien la distance δ à laquelle $v/V = 0,99$, ou même l'épaisseur δ_1 bien qu'obtenue par intégration.

La plaque se trouvait dans la chambre d'expériences d'une soufflerie sonique à parois réglables [2]. Nous avons pris soin que, le long du nez de la plaque, la vitesse croisse toujours à partir du bord d'attaque. L'expérience nous a montré qu'on peut prendre un nez ogival à profil symétrique formé par deux arcs de cubique $\eta = a\xi^3$: il suffit que le rapport de la hauteur de l'ogive à l'épaisseur de la plaque soit supérieur à 8.

La sonde d'exploration de la pression d'arrêt avait un orifice de $0,05 \times 1$ mm;

(*) Séance du 19 octobre 1953.

(1) G. Gontier, *La Recherche aéronautique*, n° 24, 1951, p. 3.

(2) A. Martinot-Lagarde et G. Gontier, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2288.

on faisait varier y grâce à une came logarithmique qui glissait le long de la plaque ; on avait alors sur y une précision relative acceptable même pour y

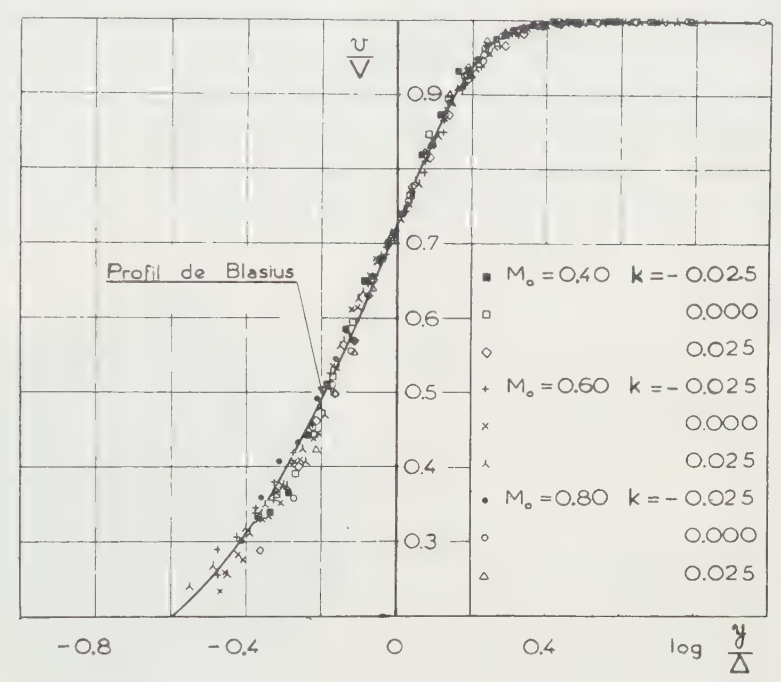


Fig. 1. — Couche limite laminaire. k est la valeur pour $x = 100$ mm du paramètre sans dimension $(x/M_0)(dM/dx)$.

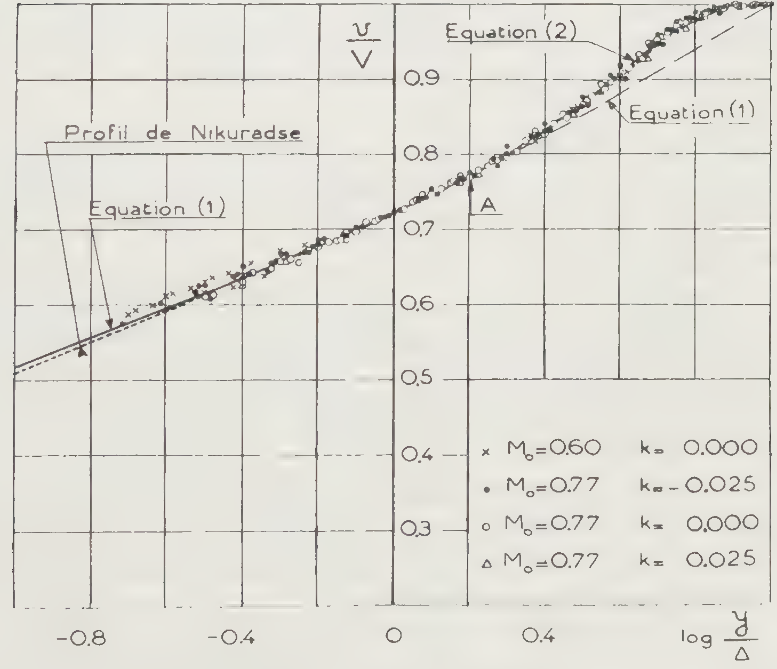


Fig. 2. — Couche limite turbulente. A est le point de raccordement des équations (1) et (2).

petit : $dy/y \leq 0{,}01$ pour $y > 1$ mm, $dy/y \leq 0{,}05$ pour $0{,}3 < y < 1$ mm. Le dispositif conduit directement à représenter v/V en fonction de $\log(y/\Delta)$.

En régime laminaire établi, le profil de vitesse (*fig.* 1) et la loi de variation de δ en fonction de x que nous avons observés sont d'accord avec les résultats de Blasius ([3]) en fluide incompressible.

Nous avons déclenché la transition plus en amont en produisant une agitation notable de l'écoulement hors de la couche limite. En régime turbulent établi, nous avons obtenu un profil unique (*fig.* 2), très voisin du profil dit « universel » de Nikuradse ([4]) en fluide incompressible, et bien représenté par les deux arcs suivants :

pour $y/\Delta \leq 1{,}6$:

$$\frac{v}{V} = 0{,}722\left(\frac{y}{\Delta}\right)^{\frac{1}{7}}, \tag{1}$$

pour $1{,}6 \leq y/\Delta \leq 7{,}95$:

$$\frac{v}{V} = 1 - 0{,}005651\left(7{,}95 - \frac{y}{\Delta}\right)^{2}. \tag{2}$$

(1) est la distribution donnée initialement par Prandtl ([5]) pour la couche limite. (2) est du type de la distribution donnée par Bazin ([6]) pour les canaux à section rectangulaire; il y a même bon accord numérique entre nos résultats sur la couche limite et ceux de Bazin sur les canaux très larges.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Conditions de stabilité de l'arête rapportée dans les phénomènes de coupe des métaux.* Note de MM. **Paul Bastien** et **Michel Weisz**, présentée par M. Albert Portevin.

La formation de l'arête rapportée peut être attribuée à une fragilité relative de la zone de frottement provoquée par l'élévation locale de la température ([1]). Les auteurs se proposent d'étudier ici la stabilité de l'arête en fonction de la température de coupe θ_c.

I. *Étude micrographique de l'arête rapportée.* — Des micrographies longitudinales de l'ensemble arête-copeau ont été faites et un exemple significatif (*fig.* 1) illustre le mode de formation de l'arête par couches successives jusqu'à la forme d'équilibre. On remarque, de plus, que :

1° la séparation du copeau de l'arête se fait par cisaillement le long d'un

---

([3]) *Zeitschrift für Mathematik und Physik*, 56, 1908, p. 1-37.

([4]) *Z. W. B.-D. V. L.*, 1942, Traduction G. R. A. n° 644.

([5]) *Aerod. Vers. Anst. Göttingen*, III, 1927, p. 1.

([6]) *Mémoires prés. Acad. Sc.*, 19, 1865, p. 26, 228 et 233.

([1]) P. Bastien et M. Weisz, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 871.

plan HH′ plutôt que par glissement de frottement comme avec un outil ordinaire. Pour que l'arête de coupe soit stable, il faut que ce cisaillement puisse se produire;

2° des écoulements de copeau en amont de l'arête de coupe ont tendance à la décapiter, donnant lieu à un mauvais état de surface de la pièce.

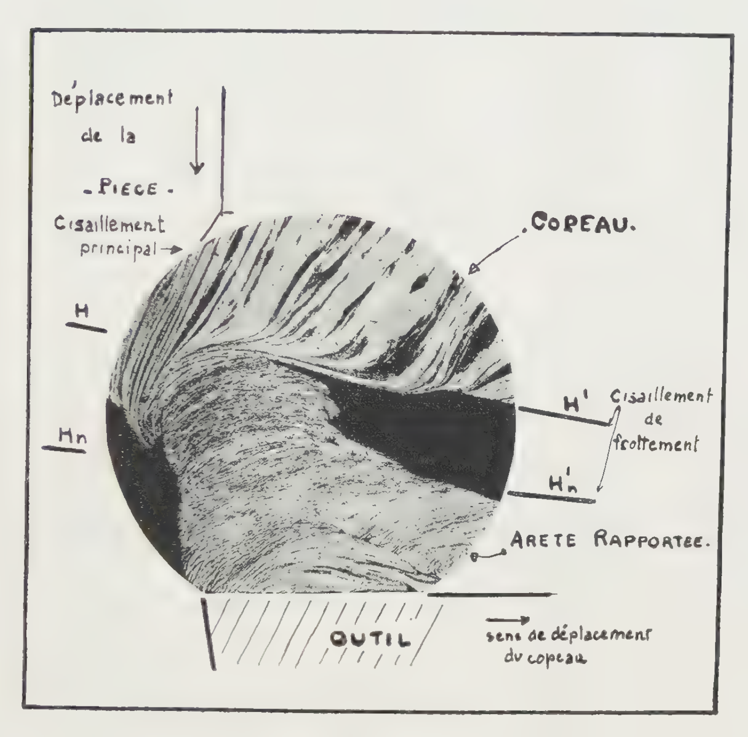


Fig. 1.

Fig. 2.

2. *Étude de la stabilité.* — Nous avons, compte tenu de ces remarques, étudié la stabilité à température θ croissante ($\Delta\theta > 0$) de l'arête en fonction des trois critères suivants :

1° Signe de $\Delta\Sigma\,\%/\Delta\theta$ ($\Sigma\,\%$, striction) : l'arête est stable si $\Delta\Sigma/\Delta\theta < 0$.

2° Signe de $\Delta\tau/\Delta\theta$ (τ caractérisant la direction de l'effort sur l'arête, *fig.* 2) : $\Delta\tau/\Delta\theta < 0$ est un facteur de stabilité. En effet, plus τ sera élevé, plus l'arête aura tendance à être décapitée par le copeau, ce qui augmentera la rugosité de celui-ci, donc le dégagement de chaleur et l'instabilité. Si l'on caractérise la rugosité par l'importance et la dureté des portions d'arête arrachées par le copeau, on constate qu'elle varie dans même le sens que τ.

3° Dureté de l'arête. On a examiné, en fonction de ces critères, les trois cas précédemment étudiés ([1]) ainsi que les courbes $\Sigma\,\%\,(\theta)$ qui s'y rapportent. Le tableau indique les températures θ_m où $\Sigma\,\%\,(\theta)$ est minimum, θ'_c de l'apparition et θ''_c de disparition de l'arête.

La figure 2 montre la variation $\tau(\theta)$.

	θ'_c (° C).	θ_m.	θ''_c.	V''.	n.
A...............	240	305	530	20	0,12
B...............	230	400	540	15	0,25
C...............	175	290	520	43	0,05

Cas A *et* B. — Pour $\theta'_c < \theta_c < \theta_m$, on a $\Delta\Sigma/\Delta\theta < 0$ et $\Delta\tau/\Delta\theta > 0$. Il y aura opposition entre les deux tendances et l'arête sera fragmentée et reformée périodiquement. Ceci se traduit expérimentalement par des efforts oscillants, un copeau rugueux et un mauvais état de surface de la pièce.

Cas C. — Pour $\theta'_c < \theta_c < \theta_m$, $\Delta\Sigma/\Delta\theta < 0$ et $\Delta\tau/\Delta\theta < 0$, l'arête est stable et les copeaux obtenus lisses. La légère remontée de $\Sigma(\theta)$ de $\theta = 200°$ à $\theta = 250°$, correspond à une zone de vitesses de coupe où l'on a corrélativement une légère remontée de l'effort de coupe et de τ.

Dans les trois cas, théorie et expérience sont en parfait accord.

Pour $\theta_m < \theta_c < \theta''_c$, l'instabilité augmente rapidement et le passage au type de copeau continu, caractérisé par une augmentation de l'effort de coupe et de déformation du copeau, peut se schématiser de la façon suivante.

La température de contact est trop grande, de l'ordre de 525° dans les trois cas (Σ% élevée) pour qu'il y ait rupture par cisaillement le long de HH'. Mais, du fait du gradient de température, elle se produit dans un plan $H_n H'_n$ (*fig.* 1) où les conditions favorables de fragilité (Σ % faible) sont réalisées. Ce plan devient la nouvelle face d'attaque, sa température croît et ainsi de proche en proche jusqu'à disparition complète de l'arête.

Les variations de dureté de l'arête vont dans le sens du critère 2 dans les cas A et C. Dans le cas B, au contraire, dans l'intervalle de température où $\Delta\tau/\Delta\theta$ est positif, la croissance de la dureté doit jouer un rôle modérateur de l'instabilité due à ce dernier facteur et prolonger le domaine de vitesse où se produit l'arête.

ASTRONOMIE. — *Nouvelle méthode pour la détermination des orbites paraboliques.* Note (*) de M. **Benjamin de Jekhowsky**, présentée par M. Ernest Esclangon.

Il est supposé qu'on dispose de trois observations rapprochées de l'astre aux époques t'_1, t', t'_2. L'emploi d'une des observations extrêmes nous sert exclusivement pour obtenir son mouvement que nous déterminons par les procédés habituels et non pas comme l'indique H. Andoyer [1] en suivant l'idée de

(*) Séance du 19 octobre 1953.

[1] *Cours de Mécanique Céleste*, 1, p. 177-179, 1923, Gauthiers-Villars. Emploi des observations photographiques pour le calcul d'une orbite keplerienne ou circulaire.

M. Luc Picart (²) qui utilise les mesures micrométriques des trainées obtenues sur le cliché photographique de l'astre (³).

Les données du problème sont alors les ascensions droites et les déclinaisons de l'astre aux époques t'_1, $t'(t' > t'_1)$, soit α, α_1, δ, δ_1 et les dérivées premières α'_1 δ' à l'époque t'.

Conformément à la méthode Lagrange-Andoyer et avec les notations usuelles pour résoudre le problème on a les douze équations suivantes :

$$(1)\quad \begin{cases} m = l\rho - L, \quad m_1 = l_1\rho_1 - L_1 = f_1 m + g_1 m', \quad m' = l'\rho + l\rho' - L'; \\ (m = x, y, z, \; l = \lambda, \mu, \nu, \; L = X, Y, Z) \end{cases}$$

ou

$$(2)\quad f_1 = 1 - \frac{\tau_1^2}{2r^3}, \qquad g_1 = \tau_1 - \frac{\tau_1^3}{6r^3};$$

et les intervalles de temps sont

$$\tau_1 = k(t'_1 - t'), \qquad \tau = k(t'_2 - t'_1), \qquad \tau_2 = k(t'_2 - t'):$$

quantités nécessaires pour le calcul des dérivées α', δ'.

Les cosinus directeurs de la direction observée, étant

$$\lambda_i = \cos\delta_i \cos\alpha_i, \qquad \mu_i = \cos\delta_i \sin\alpha_i, \qquad \nu_i = \sin\delta_i, \qquad (i = 1, 0)$$

on a les dérivés λ', μ', ν' par les formules bien connues en fonction de α', δ' prises par rapport à la variable τ, l'unité de temps étant le jour moyen. Quant aux dérivées X', Y', Z' des coordonnées du Soleil, leur calcul n'est pas nécessaire.

En éliminant x, y, z; x_1, y_1, z_1; x', y', z', les équations (1) prennent la forme

$$(3)\quad \begin{cases} \rho(lf'_1 + l'g_1) + lg_1\rho' - l_1\rho_1 - f'_1 L - g_1 L' + L_1 = M. \\ (l = \lambda, \mu, \nu, \; L = X, Y, Z, \; M = U, V, W) \end{cases}$$

Résolvant ces trois équations aux inconnues ρ, ρ_1, ρ' par les combinaisons

$$U\mathcal{B} = V, \qquad U\mathcal{C} = W, \qquad \text{avec} \quad \mathcal{B} = \operatorname{tg} A_0 \quad \text{et} \quad \mathcal{C} = \mathcal{B} \operatorname{tg} \varepsilon,$$

A_0 étant l'ascension droite du Soleil à l'époque t' et ε, étant l'obliquité de l'écliptique au commencement de l'année d'observation, posons

$$(4)\quad \begin{cases} \alpha = \lambda'\mathcal{B} - \mu', \quad \beta = \lambda\mathcal{B} - \mu, \quad \gamma = -(\lambda_1\mathcal{B} - \mu_1); \\ \alpha_1 = \lambda'\mathcal{C} - \nu', \quad \beta_1 = \lambda\mathcal{C} - \nu, \quad \gamma_1 = -(\lambda_1 \mathcal{C} - \nu_1). \end{cases}$$

On trouve

$$(5)\quad \rho_1 = j\rho, \qquad \text{avec} \quad j = -g_1 h \qquad \text{et} \qquad h = \frac{\alpha\beta_1 - \alpha_1\beta}{\gamma\beta_1 - \gamma_1\beta};$$

(²) *Bull. Astr.*, **32**, 1915, p. 292.

(³) J. F. Cox, *Recherches sur les petites planètes*, Bruxelles, M. Hayez, Imp. de l'Académie Royale de Belgique, 1932.

Portons la valeur de ρ_1 trouvée dans la seconde série des équations (1). Faisant

$$\xi = \frac{\lambda_1 j - \lambda f_1}{g_1}, \qquad \xi_1 = -\frac{X_1 - f_1' X}{g_1},$$

et déterminant de même η, η_1, ζ, ζ_1 il vient

$$x' = \rho\xi + \xi_1, \qquad y' = \rho\eta + \eta_1, \qquad z' = \rho\zeta + \zeta_1.$$

De sorte qu'en posant encore

$$G = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2, \qquad H = 2(\xi\xi_1 + \eta\eta_1 + \zeta\zeta_1), \qquad K = \xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2,$$

et en joignant les deux relations qui résultent de la première série (1), savoir :

$$S = -(\lambda X + \mu Y + \nu Z), \qquad R^2 = X^2 + Y^2 + Z^2.$$

le système d'équations qui donne la distance géocentrique ρ et la distance héliocentrique r de l'astre à l'époque t' devient

$$(6) \qquad \begin{cases} G\rho^2 + H\rho + K = 2r^{-1}, \\ \rho^2 + 2S\rho + R^2 = r^2. \end{cases}$$

Connaissant ρ et r la suite en résulte et l'identité des résultats obtenus pour x_1, y_1, z_1 par les deux genres d'équations (1) justifie ainsi l'hypothèse d'une orbite parabolique.

Pour commencer on prendra dans (2) $r = 1$. Connaissant la valeur de r, on obtient immédiatement une valeur plus précise de g_1 et, si l'on juge nécessaire comme on le voit d'après (5), aussi celles de j et ρ.

Appliquée à plusieurs exemples la méthode ci-dessus nous a donné d'excellents résultats.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les photons annihilés et les interactions électromagnétiques.* Note de M. **Serge Slansky**, présentée par M. Louis de Broglie.

Étude de certaines propriétés de la grandeur n_0 intervenant en Mécanique ondulatoire du photon pour représenter le nombre de photons annihilés, d'où il semble résulter que l'expression habituelle de l'interaction photon-électron est une approximation valable dans le cas limite où n_0 est infini.

Dans une précédente Note [1] nous avons exposé quelques considérations sur l'état d'annihilation du photon et ses relations avec le terme d'interaction dans l'équation d'onde du photon en présence de matière électrisée. Nous examinerons ici quelques propriétés de la grandeur n_0 dite « nombre de photons annihilés ».

---

[1] *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1860.

Considérons un champ de photons représenté par une fonction d'onde de la forme

$$\Psi = c_0\Psi^0 + c_k\Psi^k, \tag{1}$$

où Ψ^0 est la « fonction d'annihilation » du photon (²) et les Ψ^k des fonctions correspondant à des états non annihilés. En présence de matière électrisée, définie par les densités de charge ρ et de courant $\vec{j}$, on peut, sous certaines hypothèses, écrire pour Ψ une équation de la forme

$$\frac{hc}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}\frac{\mathcal{A}_4+\mathcal{B}_4}{2}\Psi = \left[\frac{hc}{2\pi i}\frac{\mathcal{A}_\mu\mathcal{B}_4+\mathcal{B}_\mu\mathcal{A}_4}{2}\frac{\partial}{\partial x_\mu}+\mu_0 c^2\mathcal{A}_4\mathcal{B}_4\right]\Psi + \frac{K}{\sqrt{n_0}}\left[\frac{\mathcal{B}_4-\mathcal{A}_4}{2}\rho+\frac{\vec{j}}{c}\frac{\vec{\mathcal{B}}\mathcal{A}_4-\vec{\mathcal{A}}\mathcal{B}_4}{2}\right]\Psi, \tag{2}$$

n_0 représentant le nombre de photons annihilés, K étant une constante égale à $h/4\pi\sqrt{\mu_0}$

En multipliant à gauche par Ψ^0, on en déduit

$$4c_0\sqrt{n_0}\,\mu_0 c^2 = \rho v + \vec{j}\,\frac{\vec{A}}{c}. \tag{3}$$

Si la masse μ_0 du photon n'est pas nulle, on peut en déduire que, c_0 étant de l'ordre de $\sqrt{n_0}$, la quantité n_0 doit être approximativement proportionnelle à $\left[\rho V + \vec{j}(\vec{A}/c)\right]$. Du fait que n_0 n'est pas une constante mais une fonction de point qui dépend de Ψ, il peut en résulter certaines difficultés pour l'application des méthodes habituelles de la mécanique ondulatoire au système photon + électron, car l'opérateur d'interaction n'est plus à proprement parler un opérateur linéaire.

Si l'on annule le terme en μ_0 dans l'équation d'onde, ou bien si, sans l'annuler complètement on le remplace par un opérateur qui prend la valeur μ_0 pour les états non annihilés et la valeur zéro pour l'état annihilé, la relation (3) est remplacée par

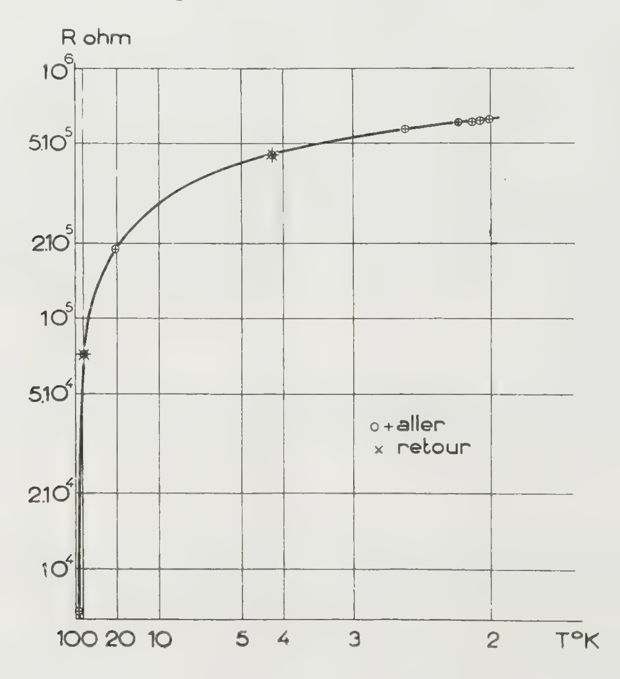
$$\frac{1}{n_0}\left(\rho V + \vec{j}\,\frac{\vec{A}}{c}\right) = 0 \tag{4}$$

Une telle relation ne paraît physiquement acceptable que dans le cas limite où l'on fait tendre n_0 vers l'infini. On pourrait en conclure que probablement l'expression habituellement utilisée pour décrire l'interaction photon-électron est une expression approximative qui est valable dans la mesure où l'on peut admettre un nombre infini de photons annihilés, et que pour des phénomènes faisant intervenir de très petits domaines de l'espace-temps les lois classiques de l'électromagnétisme peuvent cesser d'être applicables.

(²) L. DE BROGLIE, *Mécanique ondulatoire du photon et théorie quantique des champs*, Paris, 1949.

THERMOMÉTRIE. — *Thermomètre à résistance en oxyde de zinc.* Note de MM. **Louis Weil**, **Jean Peretti** et **Albert Lacaze**, présentée par M. Louis Néel.

On utilise couramment comme thermomètres à résistances aux très basses températures des couches de graphite colloïdal [1] appliquées par exemple par peinture de diverses suspensions sur support isolant. Leurs défauts sont bien connus : sensibilité à l'atmosphère qui les entoure, manque de fidélité; une étude critique, particulièrement complète, en a été faite récemment par Geballe et al. [2]. On peut y remédier par l'application de revêtements plastiques, mais on préfère en général employer des résistances en graphite aggloméré, de fabrication industrielle. Ces dernières ont malheureusement l'inconvénient d'une capacité calorifique notable : il en résulte toujours une inertie dans les mesures et, entre autres pour les déterminations de chaleur spécifique, des corrections gênantes; de plus le contact thermique reste aléatoire.



Nous avons recherché si d'autres semi-conducteurs ne permettaient pas d'obtenir, en couche mince, la même sensibilité que le graphite, sans en présenter les inconvénients. L'oxyde de zinc nous a donné des résultats

(1) A. Lacaze et J. Peretti, *J. Phys. Rad.*, **14**, 1953, p. 350-351.

(2) T. H. Geballe, D. N. Lyon, J. M. Whelan et W. F. Giauque, *Rev. Scient. Instr.*, **23**, 1952, p. 489.

particulièrement intéressants. Les couches ont été obtenues par pulvérisation sous vide de zinc métallique sur support céramique muni d'amenées de courant en argent. Un traitement dans l'air ou l'oxygène à 400-450° C donne l'oxyde désiré.

Sur la figure ci-contre, nous avons tracé la courbe d'étalonnage d'une de ces résistances dans le diagramme Log R — (1/T). On remarque à 4,26° K par exemple, la bonne reproductibilité des valeurs en températures croissantes et décroissantes. Ces mesures ont été faites en atmosphère d'hélium. La différence de lecture, lorsqu'on fait un vide moléculaire, est inférieure aux erreurs de mesure et correspond à environ 0,01°, même à des températures relativement élevées où les résistances au graphite colloïdal courantes donnent des écarts de quelques 0,1°.

La résistance utilisée est grande; en modifiant les conditions de dépôt nous avons obtenu des valeurs plus faibles, de l'ordre d'une centaine d'ohms à l'hélium liquide. Elles varient relativement moins avec la température et conviennent moins bien comme thermomètres.

La sensibilité du thermomètre décrit est comparable à celle des graphites colloïdaux connus (3) : à 2° K, leur résistance varie d'un peu plus de 10 % par degré.

PYROMÉTRIE. — *Un nouveau pyromètre à cellule photoélectrique.* Note de M. **André Peuteman**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Le pyromètre à cellule photoélectrique (*fig.* 1) est un pyromètre à déviation, pseudo-monochromatique dans le rouge. Cet appareil est essentiellement un brillancemètre comportant une lentille L ($f = 80$ mm), deux diaphragmes

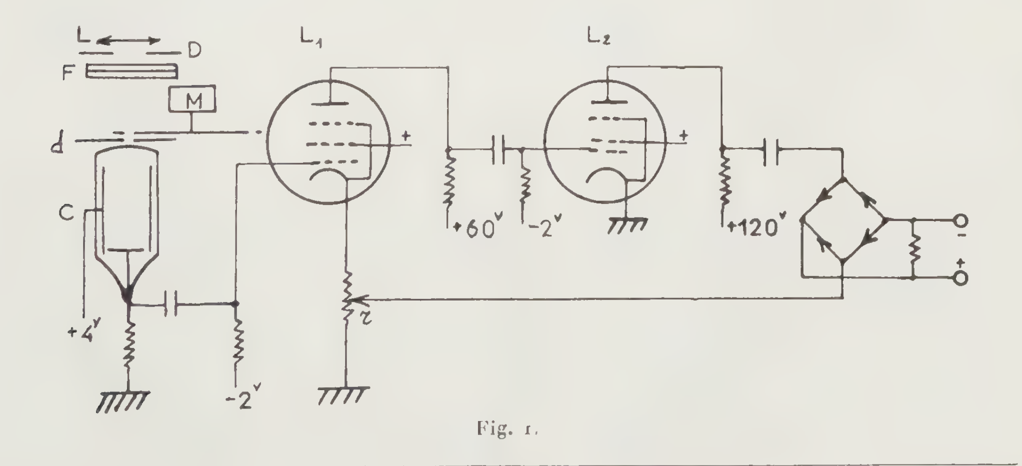


Fig. 1.

(3) J. R. Clément, E. H. Quinell, M. C. Steele, R. A. Hein et R. L. Dolecek, *Rev. Scient. Instr.*, 24, 1953, p. 544.

fixes D et *d*, une cellule photoélectrique C et un dispositif amplificateur électronique. La mise au point de l'image de la source est faite sur le diaphragme *d*. La cathode de la cellule photoélectrique est de dimensions suffisantes pour intercepter tout le flux passant par le diaphragme *d*.

Le flux a pour expression :

$$\Phi = B\Omega s \ (^1),$$

B, brillance de la source, Ω angle solide sous lequel la partie utile du diaphragme D est vue d'un point du diaphragme *d*, et *s* surface utile de *d*. Le pyromètre est rendu pseudo-monochromatique par l'adjonction de deux filtres F (*fig.* 2) : un filtre interférentiel (courbe 1) coupant l'infra-rouge, un filtre rouge (courbe 2). La longueur d'onde effective, compte tenu de la courbe de sensibilité de la cellule (courbe 3), se situe vers 680 mμ dans une extrapolation de 1 000 à 1 600° C. Le filtre interférentiel, sensible à la température, doit être refroidi.

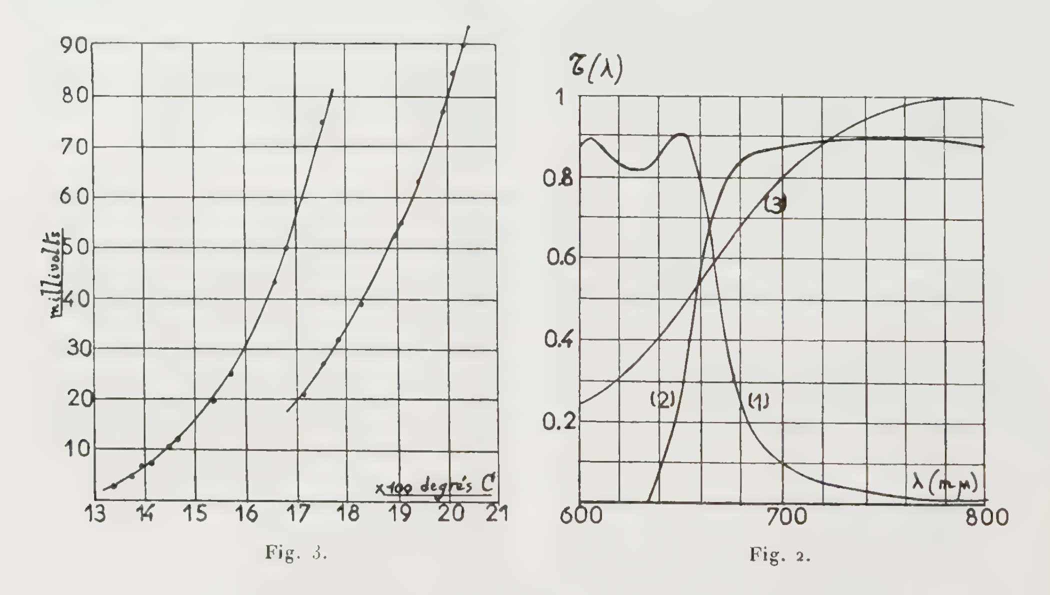


Fig. 3. Fig. 2.

La cellule photoélectrique C est une cellule à vide d'un type spécial ([2]). La cathode est un disque sensibilisé au cæsium sur argent oxydé, l'anode est un cylindre métallique alimenté sous basse tension (4 V). Elle présente une très bonne fidélité.

Le flux lumineux est modulé à la fréquence d'environ 600 Hz par un disque percé de trous et entraîné par un petit moteur asynchrone M. L'amplificateur est du type alternatif à liaison par condensateurs, ce qui élimine tout risque de dérive du zéro, ainsi que l'influence du courant d'obscurité éventuel de la

---

([1]) G. Ribaud, *Traité de pyrométrie optique.*

([2]) L. Goderiaux, *Mesures*, mai 1950.

cellule. Il comporte deux tubes et il est fortement contre-réactionné. La contre-réaction est réalisée en renvoyant la composante alternative du courant de sortie I_s en opposition de phase à l'entrée de l'amplificateur.

La composante alternative de sortie est redressée par un pont de quatre cellules au sélénium.

Soit μ le coefficient d'amplification de L_2, ρ sa résistance interne, R_p sa résistance de charge, A_1 le gain de L_1, R la résistance équivalente de charge de la cellule, r la résistance de contre-réaction, Z la résistance instantanée dans le sens direct de deux redresseurs montés en série et I l'intensité du courant photoélectrique.

Le rapport I_s/I a pour expression :

$$\frac{I_s}{I} = \frac{\mu A_1 R}{\mu A_1 r + \frac{\rho}{R_p}(Z + r + R_p) + Z + r},$$

la résistance de sortie

$$\mu A_1 r + \frac{\rho}{R_p}(Z + r + R_p),$$

est pratiquement égale au terme $\mu A_1 r$; elle est très grande devant Z (rapport 1000). La valeur du courant de sortie ne dépend finalement que de la valeur des deux résistances R et r qui sont très stables, et non de la valeur de la résistance directe des redresseurs; il est essentiel toutefois que celle-ci reste faible devant la résistance inverse.

Les redresseurs au sélénium répondent bien à cette condition, même pour une température ambiante élevée (60° C).

Les courbes d'étalonnage du pyromètre (*fig.* 3) se conservent dans le temps à ± 2°.

La sensibilité est, à 1600° C, de 1 mV pour 5°.

CAPILLARITÉ. — *Tensions superficielles de solutions d'agents de surface cationiques*. Note de MM. **Constantin Paparoditis** et **Jean Guastalla**, présentée par M. Jacques Duclaux.

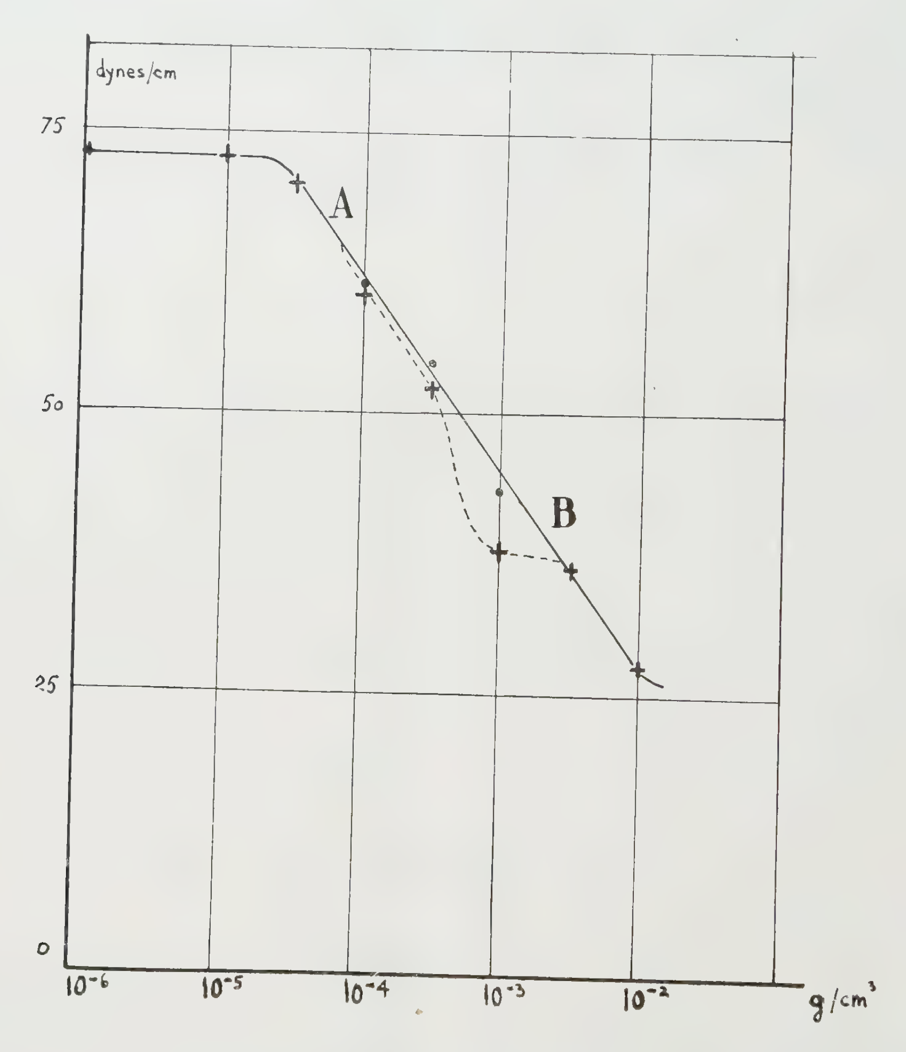
La méthode tensiométrique de la lame mouillable est souvent en défaut lors de l'étude des solutions d'agents de surface cationiques (la lame se démouille). On a utilisé, dans le domaine de non-validité, une méthode (indiquée par Matalon) où intervient la pente de la tangente à l'origine à la courbe de traction. Dans l'exemple donné, la courbe tensions-concentrations est dépourvue d'anomalies.

Certains agents cationiques [1] possèdent la propriété de démouiller un grand nombre de surfaces solides, le platine en particulier.

---

(1) Corps dont le cation porte une longue chaîne organique (ou plusieurs).

La détermination des tensions superficielles des solutions de ces corps est difficile : la propriété de démouillage met en défaut beaucoup de méthodes tensiométriques et en particulier celle où l'on mesure la force verticale qui s'exerce sur une lame, supposée mouillable, de platine dépoli. Si la lame est démouillée, on ne mesure plus la tension superficielle, mais une « tension d'adhésion », dont la valeur absolue est toujours inférieure à la tension superficielle.



Nous avons tenté d'améliorer la technique en utilisant des lames faites de solides plus difficiles à démouiller. Après divers essais (sur des métaux et des oxydes en particulier), les meilleurs résultats ont été obtenus avec des lames de mica dépolies au papier de verre. Toutefois il subsiste un domaine de concentrations où la lame est imparfaitement mouillée, mais ce domaine est restreint, l'angle de raccordement est toujours assez aigu.

Dans le domaine où la méthode de la lame est en défaut, nous avons eu recours à une méthode dont l'idée revient à R. Matalon [2]. Cet auteur a mesuré la force qui s'exerce sur un étrier à fil horizontal qu'on fait émerger d'un liquide, et tracé la « courbe de traction » qui représente cette force en fonction de la hauteur du fil de l'étrier au-dessus du niveau horizontal du liquide. D'après Matalon, la pente P de la tangente à l'origine de la courbe de traction est donnée par $P = 2\sqrt{\gamma\rho g}$ par unité de longueur d'étrier (ρ = masse spécifique, γ = tension superficielle). On pourrait alors calculer γ à partir de P, pour les liquides de masse spécifique connue. Toutefois la formule ci-dessus ne tient pas compte des perturbations capillaires ayant pour siège les extrémités du fil.

Aussi avons-nous utilisé la méthode, non en appliquant la formule, mais en *étalonnant* en γ les pentes des tangentes à l'origine des courbes de traction obtenues à l'aide d'un *étrier donné*, par comparaison avec la méthode de la lame, sur des solutions non démouillantes (solutions aqueuses très diluées d'agents anioniques ou neutres, la masse spécifique pouvant être considérée comme égale à 1). L'étrier était *paraffiné*, ce qui permettait de tracer des éléments de courbe de traction de part et d'autre du zéro des forces, et d'améliorer le tracé de la tangente à l'origine.

La figure 1 représente, à titre d'exemple, le résultat de mesures de tension superficielle faites sur des solutions de bromure de β-hydroxy-éthyldiméthyldécyl ammonium [3]. La zone de concentrations AB correspond au démouillage de la lame de mica; les croix représentent les données brutes de la lame, mouillée ou non, *données assez reproductibles* mais dépourvues de signification, en ce qui concerne γ, dans l'intervalle AB. Les points représentent les tensions mesurées par la méthode de Matalon. Les anomalies apparentes étaient bien dues au mouillage imparfait de la lame et disparaissent.

ÉLECTROSTATIQUE. — *Propriétés diélectriques de l'hydrogène pur et application aux générateurs électrostatiques à transporteurs isolants.* Note de M. **Noël-J. Félici**, présentée par M. Louis Néel.

L'influence favorable d'une ambiance de gaz comprimé sur le fonctionnement des générateurs électrostatiques est connue depuis 1885 [1] et mise systématiquement à profit depuis près de 20 ans [2], [3], [4].

---

(2) *Thèse*, Lyon, 1948.

(3) Corps préparé par Mlle Tchoubar et étudié, en ce qui concerne d'autres propriétés, par Mlle E. Zissmann.

(1) W. Hempel, *Annalen d. Physik u. Chemie*, 25, 1885, p. 487.

(2) P. Jolivet, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 2051.

(3) Van de Graaf, *Phys. Rev.*, 55, 1939, p. 1160.

(4) Noël-J. Félici, *J. Phys. Rad.*, 8, 1947, p. 1.

En ce qui concerne le choix du gaz approprié, il était admis que les gaz électronégatifs, contenant de l'oxygène, du chlore ou du fluor, étaient les plus avantageux en raison de leur haute rigidité diélectrique. On utilisait l'air, CO_2, et aussi CCl_4, CCl_2F_2, SF_6, généralement en addition à l'air ou à l'azote.

Si les résultats obtenus avec ces gaz sont excellents au point de vue de la tension, puisque l'on atteint facilement plusieurs mégavolts il n'en est pas du tout de même en ce qui concerne la puissance et la durée du générateur électrostatique. Les gaz électronégatifs ont en effet les inconvénients suivants :

a. Formation de produits agressifs (O_3, Cl_2, NO_2, F_2) sous l'action d'effluves ou d'étincelles;

b. Grande masse spécifique, créant de fortes pertes d'énergie par ventilation qui limitent la vitesse, et, partant, la puissance;

c. Faible mobilité ionique, créant des chutes de tension considérables entre les peignes ioniseurs et les transporteurs;

d. Grande activité chimique des ions, qui causent la destruction rapide des courroies ou disques isolants employés pour transporter les charges.

Il en résulte que, malgré l'emploi de pressions élevées, allant jusqu'à 27 atm, les machines à courroie ne peuvent avoir que de faibles débits, correspondant à une densité de charge sur le transporteur de l'ordre de 8 U. E. S. Cet inconvénient est si marqué que Trump a tenté de charger la courroie par contact au lieu d'ionisation [5] sans obtenir jusqu'ici de résultats.

Cependant les recherches récentes du Laboratoire d'Électrostatique du C. N. R. S. ont montré que l'hydrogène pur permet d'éviter les inconvénients précédents.

Si l'hydrogène pur n'a pas été utilisé jusqu'ici, c'est parce que ses qualités diélectriques étaient, à tort, supposées insuffisantes. En effet, l'azote pur donne de mauvais résultats, les étincelles y atteignant des longueurs considérables pour des tensions modérées (20 cm pour 120 kV). L'addition d'une petite quantité d'oxygène, ou de chlore, libre ou combiné, améliore grandement les propriétés diélectriques de l'azote. Aussi explique-t-on les constatations précédentes par l'absence d'affinité de l'azote pour l'électron, qui permet aux avalanches d'ions de se développer facilement. L'hydrogène moléculaire n'ayant pas davantage d'affinité électronique, et sa rigidité diélectrique étant plus faible que celle de l'azote, on jugeait tout essai avec l'hydrogène parfaitement inutile.

Le raisonnement précédent pêche par une confusion qui a été critiquée

---

([5]) John G. Trump, *Electrical Engineering*, 1951, p. 787.

par Loeb [6], mais est encore très répandue, entre les affinités atomiques et moléculaires pour l'électron. Le chlore moléculaire fixe l'électron parce que l'énergie de formation de l'ion Cl^- à partir de l'atome Cl et de e^- est supérieure à l'énergie requise pour dissocier Cl_2. Si l'hydrogène moléculaire ne fixe pas e^-, il n'en résulte pas que dans une décharge en formation, où les molécules sont dissociées, les électrons ne puissent être fixés par les atomes H. Précisément, l'affinité de H pour l'électron est positive et vaut 0,7 V, tandis que celle de N est pratiquement nulle, et celle des gaz nobles, négative. Expérimentalement, les ions H^- ont été bien observés, et leur abondance croît avec la pression, fait très remarquable [7], [8]. Dans un arc à grande intensité et pression élevée, le spectre de H^- peut même être plus intense que celui de H [9]. Au contraire, l'ion N^- n'a pas été observé jusqu'ici [8].

Du point de vue diélectrique, on trouve que le comportement de H_2 pur est bien différent de celui de N_2 pur. La rigidité diélectrique en champ uniforme croît régulièrement avec la pression et atteint 30 kV/mm à 20 atm, valeur inférieure à celle assurée par N_2 pur. Mais, la propagation des longues étincelles, qui rend l'emploi de N_2 pur difficile, est remarquablement réduite, de telle sorte que le même appareil, à la même pression, supporte souvent une tension bien supérieure dans H_2 pur. Il y a là un paradoxe apparent, qui souligne, si nécessaire, que le mécanisme de l'étincelle change avec sa longueur, le gaz qui a la plus grande rigidité à faible distance devenant inférieur à grande distance.

Les qualités extrêmement favorables de H_2 pur améliorent tellement les générateurs à transporteurs isolants que ceux-ci, moyennant certains perfectionnements constructifs, peuvent largement surpasser les générateurs à transporteurs conducteurs les plus perfectionnés [10]. On peut en effet obtenir simultanément une grande densité superficielle de charge (rigidité en champ uniforme relativement grande et faible chute de tension aux peignes) une tension de débit élevée (rigidité à grande distance importante) un courant intense (grande densité superficielle de charge et grande vitesse parce que faible masse spécifique), une longue durée (faible agressivité).

Numériquement on atteint des densités de charge de 60 U. E. S.; des tensions de 265 kV entre deux peignes distants de 11 cm, ou 80 U. E. S. de champ tangentiel, des vitesses linéaires de 45 m/s. La force utile

---

(6) LEONARD B. LOEB, *Fundamental Processes of Electrical Discharge in Gases*, p. 258.

(7) O. TÜXEN, *Z. Physik.*, 103, 1936, p. 463.

(8) W. LOCHTE-HOLTGREVEN, *High Power Arcs*, *Conference on Ionization Phenomena in Discharges*, Clarendon Lab., Oxford, 1953.

(10) NOËL-J. FÉLICI et ELIE GARTNER, *Rev. Gén. Électr.*, février-mars 1953.

appliquée à 1 cm^2 de transporteur isolant peut donc dépasser 4 000 dynes et la puissance 2 W/cm^2 de transporteur. Le rendement est limité par la dissipation d'énergie dans les effluves des peignes, mais grâce à la grande mobilité des ions, il dépasse quand même 90 %.

MAGNÉTISME. — *Sur le paramagnétisme anormal de l'acétate cuivrique monohydraté.* Note (*) de MM. **Gabriel Foëx**, **Triphon Karantassis** et **Nicolas Perakis**, transmise par M. Gaston Dupouy.

D'après une observation de Guha ([1]) l'ion Cu^{++} se comporte de manière anormale dans l'acétate $Cu(CH_3COO)_2H_2O$. Son paramagnétisme, au lieu d'obéir à la loi de Weiss, passe par un maximum vers 0°C, diminue rapidement avec la température, et marque une tendance à s'annuler.

Ce comportement rappelle celui d'un biradical libre étudié par E. Muller ([2]), la porphyrindine, dans lequel les spins des deux électrons non compensés tendent à se coupler de manière antiparallèle aux basses températures conformément à une théorie de Néel ([3]).

Comme suite à des travaux en cours sur le couplage des spins ([4]) et à d'autres sur les sels de cuivre ([5]) nous avons fait une étude cryomagnétique détaillée de l'acétate sur un produit très pur préparé par l'un de nous. Nos résultats et ceux de Guha, marqués G, sont reproduits sur le tableau ci-dessous et le graphique. χ_A représente le coefficient d'aimantation atomique (correction du diamagnétisme : -68.10^{-6}).

	T°K.	χ_A.		T°K.	χ_A.		T°K.	χ_A.		T°K.	χ_A.
(G)	304,4...	858		253,0...	890	(G)	190,7...	809	(G)	108,1...	525
	287,8...	879	(G)	252,3...	884		180.....	765		88.....	118
	286,5...	887	(G)	219,9...	853		159.....	681		87.....	98
	274,8...	897		217.....	845	(G)	144,3...	686	(G)	82,8...	378
	258,7...	893		208.....	839		130.....	479			
	254,0...	897		203.....	813		128.....	459			

Maximum vers 265 °K, χ_A varie très peu entre 300 et 235°. Dans cette région nos résultats concordent avec ceux de Guha. Ensuite χ_A décroît très vite avec la température, plus vite, que ne l'indique la courbe de Guha comme si dans le cristal utilisé par cet auteur il y avait un faible résidu à paramagnétisme

(*) Séance du 19 octobre 1953.

([1]) *Proc. Roy. Soc.*, 206, 1951, p. 353.

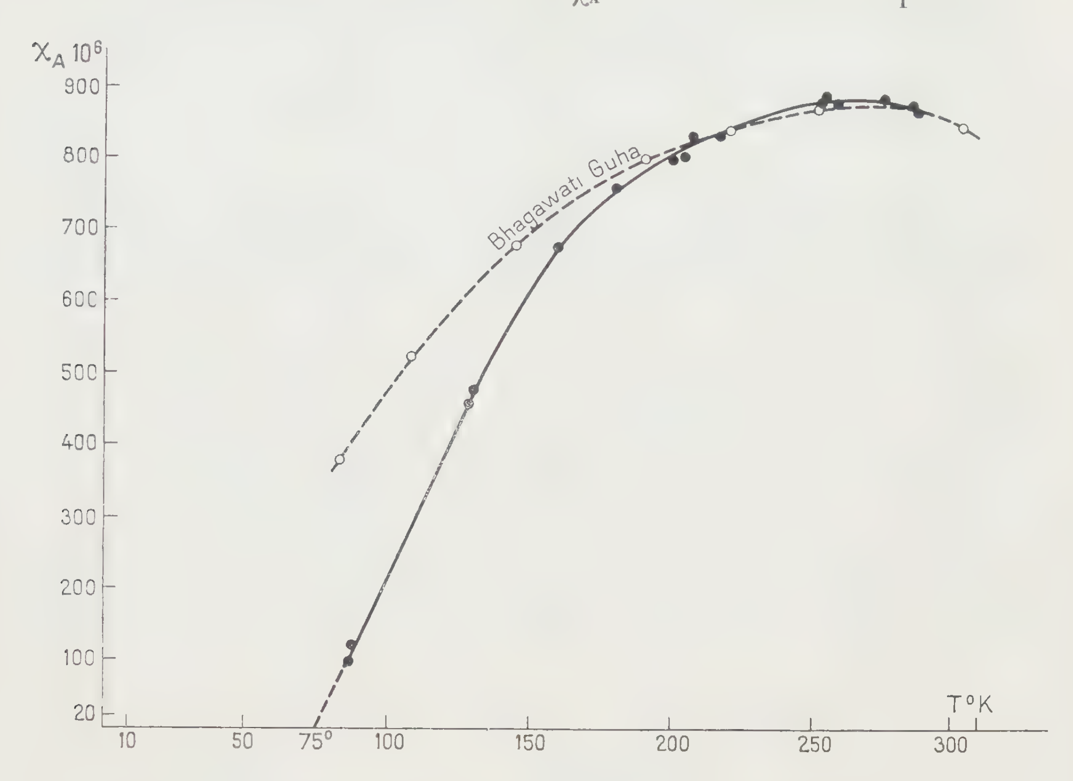
([2]) *Ann. Chem.*, 521, 1935, p. 81.

([3]) *Ann. Phys.*, 18, 1932, p. 5-105.

([4]) G. Foëx, B. Tsaï et J. Wucher, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1432; B. Tsaï et J. Wucher, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 485.

([5]) N. Perakis et L. Capatos, *J. Phys. Rad.*, 10, 1939, p. 234.

normal. En fait nous avons observé qu'une trace d'impureté paramagnétique laissée dans le sel rend la décroissance de χ_A sensiblement moins rapide.



B. Bleaney et K. D. Bowers [6] ont montré que les résultats de Guha, ainsi que leurs propres observations sur la résonance magnétique de l'acétate de cuivre, s'expliqueraient par la présence dans le cristal de paires d'ions Cu^{++} couplées par des actions d'échange. Il y aurait formation d'un triplet avec les spins parallèles et d'un singlet avec les spins antiparallèles. Le premier état serait paramagnétique avec le spin $S = 1$, le second étant diamagnétique. A températures décroissantes les ions cuivre passeraient du premier au second état et le paramagnétisme diminuerait jusqu'à zéro.

Nos résultats qui permettent de prévoir le passage de χ_A par zéro vers 75°K, sont entièrement en accord avec cette théorie de même qu'une théorie analogue du couplage, édifiée par Yvon [7] et ses collaborateurs, rend parfaitement compte des propriétés des molécules contenant trois ions magnétiques [4].

Une étude récente de la structure de l'acétate de cuivre a mis hors de doute l'existence prévue de paires d'ions Cu^{++} dans le cristal d'acétate [8].

---

(6) *Proc. Roy. Soc.*, **214**, 1952, p. 451. Autre travail sur la résonance magnétique : H. Abe et J. Shimada, *Phys. Rev.*, **90**, 1953, p. 316.

(7) A. Abragam, J. Horowitz et J. Yvon, *J. Phys. Rad.*, **13**, 1952, p. 489.

(8) I. N. Van Niekerk et F. R. L. Schoenig, *Acta Crystallogr.*, **6**, 1953, p. 227.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Observations de résonances magnétiques à plusieurs quanta sur un jet d'atomes de sodium orientés optiquement.* Note de MM. **Jean Brossel**, **Bernard Cagnac** et **Alfred Kastler**, transmise par M. Jean Cabannes.

La méthode optique d'orientation des atomes a permis d'observer l'effet de désorientations produites par les résonances magnétiques entre niveaux Zeeman de l'atome Na. Outre les résonances normales observées lorsque l'intensité du champ de radiofréquence est faible, on voit apparaître des résonances d'ordre supérieur à plusieurs quanta lorsqu'on augmente l'intensité de radiofréquence.

L'orientation d'atomes de sodium d'un jet atomique, par illumination en lumière de résonance optique polarisée circulairement, a été observé récemment [1], [2], [3]. Une transition de radiofréquence de fréquence ν entre deux sous-niveaux Zeeman de l'état fondamental de l'atome produit une désorientation partielle qui se traduit par une baisse du signal d'orientation.

Le but de la présente Note est de signaler que les transitions en question ont été effectivement observées [4]. Il s'agit de transitions $(F, m_F) \rightarrow (F, m_F + 1)$ entre deux sous-niveaux Zeeman contigus issus du même niveau hyperfin F,

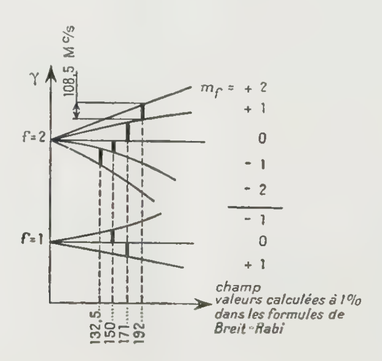


Fig. 1. — Structure hyperfine et structure Zeeman du niveau fondamental de l'atome de sodium.

transitions dites de « basse fréquence ». Dans un champ magnétique faible les deux niveaux hyperfins $F = 1$ et $F = 2$ de l'état fondamental $^2S_{1/2}$ de l'atome de sodium ont des facteurs de Landé $g_1 = -1/2$ et $g_2 = +1/2$, si bien que toutes les résonances possibles tombent à la même fréquence. Dans un champ de 100 gauss environ, l'effet Back-Goudsmit est appréciable et les résonances sont espacées d'une quinzaine de gauss conformément aux formules de Breit-Rabi.

(1) A. Kastler; *J. Phys. Rad.*, **11**, 1950, p. 255.

(2) J. Brossel, A. Kastler, et J. Winter, *J. Phys. Rad.*, **13**, 1952, p. 668; J. Winter, Diplôme d'études supérieures, Paris E. N. S. 1951-1952.

(3) W. B. Hawkins et R. H. Dicke; *Phys. Rev.*, **91**, 1953, p. 1008.

(4) B. Cagnac, Diplôme d'études supérieures, Paris E. N. S. 1952-1953.

Cependant deux des résonances de la configuration F = 2 coïncident avec les deux résonances de la configuration F = 1. Il reste en tout quatre résonances distinctes observables qui apparaissent effectivement. Nous avons opéré à fréquence fixe (108,5 MHz), et nous avons fait varier le champ magnétique directeur pour traverser les résonances qui se produisent à 132,5, 150, 171 et 192 gauss.

Lorsque l'intensité du champ de radiofréquence qui produit les transitions est augmentée, on constate un phénomène très remarquable. L'intensité des résonances augmente et en même temps, leur largeur croît jusqu'au moment où elles se recouvrent partiellement. On voit alors apparaître, au milieu des

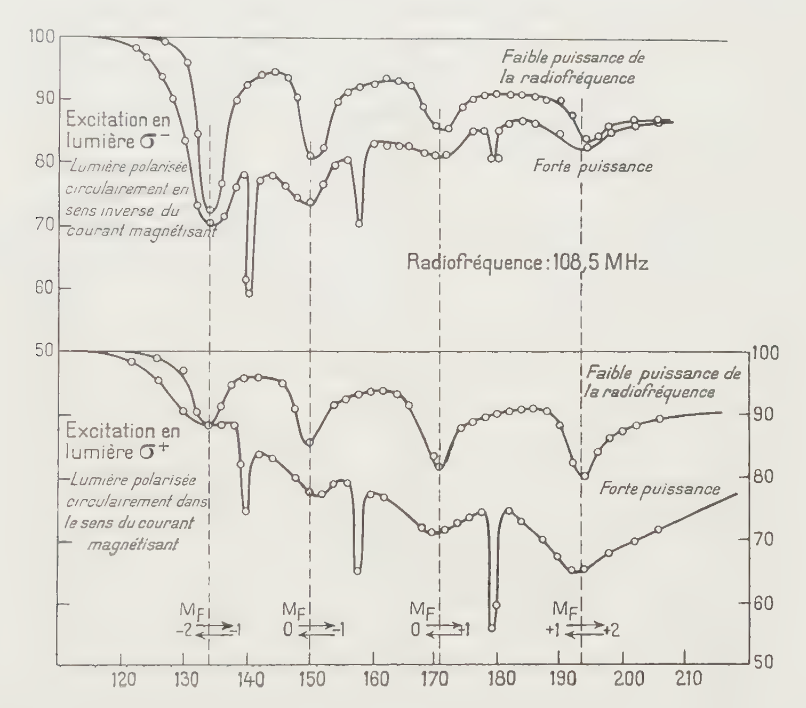


Fig. 2. — Courbes de résonance magnétique du niveau fondamental de l'atome de sodium. En *abscisse*, le champ magnétique directeur. En *ordonnée*, le signal de résonance $I_\sigma^+ - I_\sigma^-$ (*voir* référence 2).

trois zones de recouvrement trois résonances nouvelles dont le caractère le plus frappant est l'extrême finesse. Ces résonances tombent aux points où le champ magnétique est tel que la distance entre deux niveaux m_F et $m_F + 2$ est 2ν, soit à 139,5, 158,5 et 179,5 gauss. Ces résonances résultent de la mise en intercommunication des deux niveaux m_F et $m_F + 2$ par l'intermédiaire du niveau $m_F + 1$. Elles mettent en jeu l'absorption de deux quanta de fréquence ν. Nous les désignerons conventionnellement sous le nom de « résonances doubles ».

Lorsque l'intensité du champ de radiofréquence est encore augmentée les résonances doubles s'élargissent à leur tour, et lorsqu'elles commencent à se recouvrir deux nouvelles résonances très fines (par rapport aux réso-

nances doubles) apparaissent. Elles correspondent aux valeurs du champ directeur pour lequel la distance $m_F \rightarrow m_F + 3$ est égale à 3ν, soit 146,5 et 168 gauss. Nous les appellerons « résonances triples ». Il est à présumer qu'en augmentant encore l'intensité de radio-fréquence on peut provoquer l'apparition de résonances d'ordre supérieur, correspondant à l'absorption simultanée d'un nombre de quanta de plus en plus élevé. L'équipement dont nous disposons ne nous a pas permis d'observer la seule résonance quadruple de l'état fondamental de Na. Un compte-rendu plus détaillé et l'interprétation quantique des résonances multiples paraîtront ultérieurement ([5]), ([6]).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Recherches sur les hydrocarbures cancérogènes. Structure du benzo-3.4 pyrène et de deux composés apparentés à six noyaux benzéniques accolés*. Note (*) de M. **Bernard Pullman** et Mme **Jeanne Baudet**, transmise par M. Louis de Broglie.

Le développement récent de la théorie électronique de l'action des hydrocarbures cancérogènes ([1]) a nécessité le calcul (par la méthode des orbitales moléculaires) des niveaux énergétiques et des indices de liaison dans le benzo-3.4 pyrène (I), le dibenzo-3.4.8.9 pyrène (II) et l'anthanthrène (III). Ces deux derniers composés sont les premières molécules à six noyaux benzéniques pour lesquelles ces grandeurs sont calculées rigoureusement. La répartition des indices de liaison dans I, II et III est représentée sur la figure ci-contre ([2]). Leurs énergies de résonance sont, en unités β, respectivement : 8,222; 9,928; 9,253. Les valeurs des énergies et les expressions des orbitales moléculaires sont à la disposition de tous ceux qui peuvent avoir besoin de ces données.

La signification de ces résultats pour le problème particulier de l'activité cancérogène des hydrocarbures est étudiée séparément ([3]). Nous ne soulignons ici que quelques conclusions physicochimiques importantes auxquelles ils conduisent.

a. Badger et McKenzie ([4]) ont indiqué récemment la possibilité d'utiliser les potentiels d'oxydo-réduction d'*ortho*-quinones pour la prévision de la valeur approximative de l'indice de la liaison C—C correspondante

([5]) J. Brossel, B. Cagnac, et A. Kastler, *J. Phys. Rad.*, **15**, 1954, janvier.

([6]) C. Besset, J. Horowitz, A. Messiah, et J. Winter, *J. Phys. Rad.*, **15**, 1954, février.

(*) Séance du 19 octobre 1953.

([1]) A. Pullman, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2318 et 2508 ; **237**, 1953, p. 173.

([2]) Pour l'établissement du diagramme moléculaire de I nous nous sommes servis des calculs antérieurs de E. Scrocco et P. Chiorboli, *Annali di Chimica*, **40**, 1950, p. 1.

([3]) A. Pullman, *J. Chimie phys.* (sous presse).

([4]) *Nature*, **172**, 1953, 458.

dans l'hydrocarbure dont dérive la quinone. Effectivement l'indice qu'ils ont pu ainsi prédire pour la liaison 6.7 (région K) de I (0,778) est en très bon accord avec l'indice que nous avons maintenant calculé rigoureusement (0,784). Néanmoins leur procédé ne doit être utilisé qu'avec beaucoup de précautions dans les études nécessitant la comparaison des valeurs des indices dans différents hydrocarbures : ainsi l'ordre décroissant des potentiels d'oxydo-réduction des *ortho*-quinones (les deux groupements C=O étant sur la région K) est par exemple pyrène > phénanthrène > benzo-3.4 pyrène > benzo-1.2 anthracène, alors que l'ordre croissant de l'indice de la liaison K dans les hydrocarbures correspondants est phénanthrène < pyrène < benzo-1.2 anthracène < benzo-3.4 pyrène.

I

II

III

b. La théorie courante admet ([5]) que la facilité avec laquelle une addition moléculaire a lieu sur une liaison donnée est d'autant plus grande que l'énergie de polarisation (de localisation) de cette liaison est plus faible. Or, bien que l'énergie de polarisation de la liaison 6.7 (région K) du benzo-3.4 pyrène soit pratiquement la même (1,032 β) que celle de la liaison 3.4 (région K) du benzo-1.2 anthracène (1,031 β), le premier de ces corps réagit beaucoup plus facilement avec le tétraoxyde d'osmium que le second ([6]). L'accord entre la théorie et l'expérience peut être rétabli

([5]) *Voir* par exemple R. D. Brown, *Quater. Rev.*, 6, 1952, p. 63 ; *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 3249.

([6]) G. M. Badger, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 456.

en admettant que la réactivité vis-à-vis des additions moléculaires sur une liaison est régie non pas par la seule énergie de polarisation de cette liaison mais par une combinaison de cette grandeur avec l'énergie de polarisation des carbones situés aux extrémités de la liaison ([7]).

c. La théorie prévoit que le centre réactif du benzo-3.4 pyrène doit se trouver sur le carbone 5, ce qui est en parfait accord avec l'expérience. Il est aussi particulièrement intéressant de souligner que les deux carbones qui forment la région K de cette molécule (6 et 7) ont la même valence libre. Ce résultat est en effet à rapprocher de la théorie de Badger ([8]) sur le mécanisme de l'élimination de l'eau dans les dihydrodiols aromatiques : selon cet auteur, la position du OH dans le produit d'élimination est fonction de la valence libre de cette position dans l'hydrocarbure correspondant, proposition confirmée dans tous les cas étudiés dans lesquels on obtenait un produit d'élimination unique. Or le dihydroxy-6.7 dihydro-6.7 benzo-3.4 pyrène est le seul composé connu à fournir indistinctement les deux dérivés possibles (l'hydroxy-6 ou l'hydroxy-7 benzo-3.4 pyrène. Les résultats de nos calculs expliquent ce phénomène et apportent ainsi une nouvelle confirmation de la théorie de Badger.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Action de l'iode sur le nitrite de baryum.*

Note (*) de M. **André Péneloux**, présentée par M. Frédéric Joliot.

L'action de l'iode sur le nitrite de potassium fondu a été étudiée par M. Dodé ([1]) qui a mis en évidence l'influence de la miscibilité du nitrite et du nitrate de potassium sur les pressions d'équilibre de nitrosyle. Afin de compléter l'étude de l'action de l'iode sur les nitrites alcalins et alcalinoterreux, nous avons d'abord considéré les sels de sodium, mais il nous a été impossible de trouver des conditions expérimentales telles que l'iode agisse avec une vitesse notable sur le nitrite de sodium sans que ce dernier corps ne se décompose avec production d'azote. Avec les sels de baryum au contraire, l'étude a été possible et nous avons mesuré des pressions d'équilibre de nitrosyle en faisant agir en tubes scellés de l'iode liquide sur du nitrite de baryum à 225° C ; à cette température, les mélanges de nitrite et de nitrate de baryum sont solides et le nitrite de baryum ne se décompose pratiquement pas.

Nous avons donc effectué la réaction

$$2\,Ba(NO_2)_2 + I_2\text{ liquide} = Ba(NO_3)_2 + BaI_2 + 2\,NO,$$

([7]) Pour des précisions *voir* ([3]).

([8]) *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 2497.

(*) Séance du 12 octobre 1953.

([1]) *Ann. Chim.*, 9, 1938, p. 117-138.

dont la constante d'équilibre est

$$K = P_{NO}^2 \frac{a_2}{a_1^2},$$

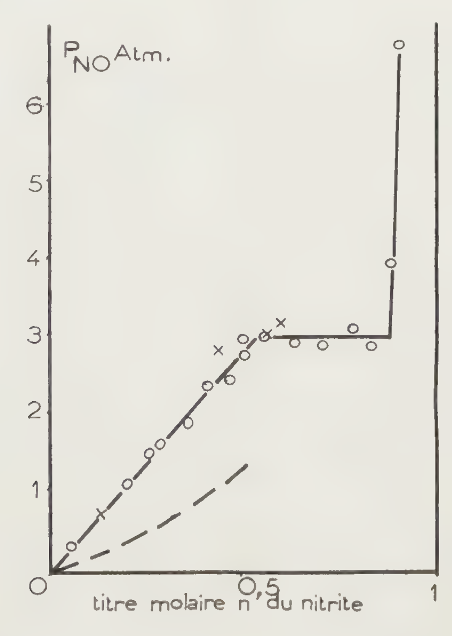
a_1 et a_2 étant les activités respectives du nitrite et du nitrate.

La chaleur de réaction standard de la réaction est — 35,4 K*c*. Comme on ignore la valeur de l'entropie standard du nitrite de baryum, on est forcé de se servir de l'équation approchée de Nernst pour avoir l'ordre de grandeur de la constante d'équilibre. En exprimant les pressions en atmosphères et en prenant 3,5 comme constante chimique conventionnelle du nitrosyle, cette équation s'écrit :

$$\log K = -\frac{35\,400}{4,57\,T} + 3,5 \log T + 7.$$

A 225° C : K = 4.

Le nitrite de baryum que nous avons employé a été préparé par l'intermédiaire du nitrite d'argent; l'iodure de baryum a été préparé par action d'un excès d'acide iodhydrique sur la baryte puis séché à 500° C dans un courant d'acide iodhydrique.



Dans des tubes scellés sous vide, divers mélanges intimes de nitrite, nitrate et iodure de baryum sont chauffés en présence d'un gros excès d'iode pendant 15 jours à 225° C. Les gaz contenus dans les tubes sont recueillis à l'aide d'une trompe à chute de mercure; ils se composent de nitrosyle contenant une très légère trace d'azote (moins de 1 %). Du volume de gaz ainsi obtenu on peut déduire la pression qui régnait dans les tubes. On effectue alors une autre série d'expériences ne différant des premières que par le point suivant : chaque tube

contient, au début du chauffage, une pression de nitrosyle supérieure à celle que contenait le tube correspondant à la fin de la série d'expériences précédentes. Nous avons répété ces opérations jusqu'à avoir la certitude de mesurer des pressions d'équilibre. Il faut plus d'un mois et demi de réaction pour approcher ces pressions.

Nos résultats sont portés sur la figure ci-dessus. Les croix indiquent des pressions atteintes par valeurs supérieures. Les pressions d'équilibre de nitrosyle dépendent de la composition du mélange nitrite-nitrate de baryum ; ces deux constituants sont donc miscibles à l'état solide. La pression d'équilibre reste cependant constante lorsque le titre molaire du nitrite passe de 0,55 à 0,90, ce qui indique que dans cette région nitrite et nitrate existent dans deux phases solides différentes. Il semble donc que nitrite et nitrate de baryum forment deux séries distinctes de cristaux mixtes. La mesure des pressions d'équilibre de nitrosyle n'est malheureusement ni suffisamment précise ni suffisamment commode pour pouvoir constituer une méthode d'établissement du diagramme nitrite-nitrate de baryum.

La courbe tracée en trait discontinu représente les variations de :

$$P_{NO} = 2\frac{n}{(1-n)^{1/2}},$$

pression d'équilibre de nitrosyle calculée par l'équation de Nernst en supposant la solution nitrite-nitrate idéale et la miscibilité totale. L'accord avec les nombres expérimentaux est tout à fait convenable.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude cinétique de l'action de l'ammoniaque sur l'acétate d'éthyle.* Note de M. **Robert Sauterey**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude de l'action de l'ammoniaque sur l'acétate d'éthyle, en solution aqueuse, montre que cette réaction ne peut être considérée comme bimoléculaire. La constante de vitesse varie au cours de la réaction et dépend de la concentration des réactifs. Cette réaction est moins rapide en solution hydro-alcoolique qu'en solution dans l'eau pure, mais plus rapide en solution hydro-glycérique.

De nombreux travaux [1] portent sur l'action de l'ammoniac sur les esters. La plupart des auteurs ont étudié les vitesses relatives de ces réactions suivant la structure de l'acide ou de l'alcool de l'ester. Toutefois Betts et Hamett [2] ont étudié la cinétique de la réaction ammoniac-phénylacétate de méthyle en solution dans le méthanol. Ils ont rapproché cette réaction lente des réactions d'hydrolyse et attribué un rôle essentiel à l'ion hypothétique NH_2^-.

(1) *Voir* en particulier Meyer, *Monatsh.*, 27, 1906, p. 42; Chattaway, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 355; Day et Ingold, *Trans. Faraday Soc.*, 37, 1941, p. 681; Gorvin, *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 732.

(2) *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 1568.

La présente Note donne les premiers résultats expérimentaux d'une étude cinétique d'ensemble de ces réactions, pour en établir le mécanisme et le rôle du solvant.

L'étude expérimentale est conduite de la façon classique : une quantité connue d'acétate d'éthyle est mise en solution en présence d'une quantité déterminée d'ammoniaque. L'évolution de la réaction est suivie par dosage de l'ammoniaque sur des prélèvements, par une solution titrée d'acide sulfurique, en présence de rouge de méthyle comme indicateur.

Les premières mesures ont été faites en solution aqueuse ou partiellement aqueuse. A la réaction étudiée se superposent deux réactions lentes, la réaction d'hydrolyse de l'ester, et celle d'hydratation de l'amide formée. Dans les conditions expérimentales cette dernière réaction est infiniment lente. Les deux réactions parasites conduisent au même corps, l'acétate d'ammonium.

Nous avons estimé la concentration de ce sel de la manière suivante dérivée de celle de French et Johnson ([3]) : un dosage par Kjeldhal en présence de magnésie permet de doser l'ammoniaque libre ou fixée sous forme de sel d'ammonium, l'amide n'est pas touchée. Par différence avec le premier dosage on détermine la quantité d'acétate.

Nous avons admis qu'en limitant la réaction dans le temps de façon que le pourcentage d'acétate ne dépasse pas 2 %, la réaction d'hydrolyse intervenait seule pour donner ce sel.

Les expériences ont été faites à la température de 18°; les variations possibles de concentration sont limitées par la solubilité de l'ester (environ 70 g par litre), et par la difficulté de faire des dosages précis d'ammoniaque en solution très diluée. Les résultats sont bien reproductibles.

La détermination des constantes de vitesse bimoléculaire a été faite en utilisant les formules habituelles. Les concentrations utilisées sont les suivantes :

a. [ester] = [NH_3] = 1/4 mol/l; *b*. [ester] = [NH_3] = 1/2 mol/l;
c. [ester] = 2[NH_3] = 1/2 mol/l; *d*. [NH_3] = 2 [ester] = 1/4 mol/l.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Temps (h).	% d'amide.	$10^2.k_2$.	Temps (h).	% d'amide.	$10^2.k_2$.
(*a*) 0,5	3,3	27,2	(*b*) 0,5	3,4	14
1	6,5	27,6	1	6,5	13,8
2	8,4	18,2	2	8,6	9,4
17	28,5	9,4	16,5	29	5
41	45,3	8,1	40,5	46	4,4
(*c*) 0,5	7,2	31,2	(*d*) 0,5	8	66,2
1	9,6	20,1	1	10,1	42,3
3	12,8	13,8	2	16,6	37,7
24	40	5	3	21	33,1
70,5	65	0,9	24	47,5	12,4

([3]) French, Johnson et Ratekin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 1346.

La réaction s'écarte donc considérablement d'une réaction bimoléculaire; la constante k_2 décroît au cours du temps, et dépend de la concentration des réactifs. Nous n'avons pas pu déterminer les ordres partiels par la méthode de la tangente à l'origine, méthode très peu précise dans le cas présent, mais nous retrouvons un résultat signalé par Betts et Hamett ([3]), la variation de concentration de l'ammoniaque joue un rôle plus important que celle de la concentration de l'ester.

Nous avons ensuite étudié la réaction en solution hydro-alcoolique ou hydroglycérique, les concentrations en ester et en ammoniaque restant égales à 0,25 mol/l, dans les conditions suivantes : (*e*) alcool = 25 % en volume, (*f*) alcool = 50 %, (*g*) glycérine = 10 % en volume, (*h*) glycérine = 50 %.

Temps (h).	% d'amide.	$10^2.k_2$.	Temps (h).	% d'amide.	$10^2.k_2$.
(*e*) 0,5	3,2	26,2	(*f*) 0,5	1,7	13,6
1	5,75	24,4	1	2,5	10
2	6,9	14,8	2	3	6,2
3	8,1	11,7	3	3,4	4,8
5	9,2	8	49	12,8	1,2
(*g*) 0,5	4	32,8	(*h*) 0,5	7,1	61,1
1	7,2	30,8	1	10	44,4
2	10,5	23,2	2	15	35,2
3	12	18	3	18	28

On constate que l'addition d'alcool ralentit la réaction, mais que l'addition de glycérine l'accélère.

Des travaux sont en cours pour préciser et compléter ces résultats pour établir le mécanisme de cette réaction.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Remarques sur l'interprétation du spectre infrarouge des protéines et sur les modifications spectrographiques accompagnant la dénaturation thermique.* Note (*) de M. **Jacques Chouteau**, présentée par M. Louis Hackspill.

Nous avons récemment avec G. Carpeni proposé une interprétation des bandes 6 et 6,40 μ des amides N-monosubstitués et de la liaison peptidique basée sur une isomérie *cis-trans* possible de ces groupements.

L'objet de la présente Note est de montrer que cette opinion n'est pas incompatible avec la structure *trans* de la liaison peptidique des protéines et qu'elle permet l'interprétation de certains faits.

Nous avons avec G. Carpeni [([1]), *cf.* également ([2]) et ([3])] attribué la bande vers 6 μ au groupe —CONH— cyclisé par liaison hydrogène à l'aide de molé-

(*) Séance du 12 octobre 1953.

([1]) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1423.

([2]) *J. Chim. Phys.*, **50**, 1953, p. 267.

([3]) J. Chouteau, *Thèse Sciences*, Paris, 1953.

cules d'eau ou d'autres molécules d'amide [type (I)] et la bande vers 6,40 μ au groupement —CONH— monomère ou associé en chaîne linéaire ([4]).

Quelles que soient les représentations envisagées par les divers auteurs, pour les structures des chaînes protéiques [α ou γ hélix de L. Pauling et R. B. Corey ([5]), α_{II} de Shimanouti et coll. ([6]), Bamford et coll. ([7]), Ambrose et coll. ([8]) ou formes β de W. T. Astbury ([9]), K. H. Meyer et H. Mark ([10]), « pleated-sheet » de Pauling et Corey ([5])], elles sont toutes essentiellement caractérisées par l'existence de cycles à 7 ou 10 atomes réalisés par des liaisons hydrogène intramoléculaires [types (II), structure α repliée)] ou intermoléculaire [type (III), forme β dépliée] entre oxygène et hydrogène amide de liaisons peptidiques voisines :

(I)

(II)

(III)

De tels cycles pourraient être responsables de la bande vers 6 μ ([11]) et l'influence de la cohésion du système cyclisé sur la position de cette bande,

([4]) Les isomères *cis* et *trans* nous paraissant susceptibles de donner naissance respectivement à ces deux structures et sans exclure la possibilité d'existence de formes *cis* ouvertes et *trans* cyclisées (2).

([5]) *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, **37**, 1951, p. 235, 241, 261, 529 et 205.

([6]) T. Shimanouti et S. Mizushima, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **21**, 1948, p. 1.

([7]) C. H. Bamford, W. E. Hanby et F. Happey, *Proc. Roy. Soc.* **205** A, 1951, p. 30 et **206** A, p. 407.

([8]) E. J. Ambrose et Elliot, *Proc. Roy. Soc.*, **205** A, 1951, p. 47 et **208** A, p. 75.

([9]) *Trans. Farad. Soc.*, 36, 1940, p. 871 et *Adv. in Enzymol*, **3**, 1943, p. 63.

([10]) *Der Aufbau der Hochpolymeren Organische Naturstoffe*, p. 22, Leipzig, Akad. Verlag, 1930.

([11]) L'existence d'une bande vers 6,40 μ indiquant que tous les groupes peptidiques ne sont pas cyclisés. De tels groupements ouverts peuvent se justifier, par exemple, dans une

envisagé avec G. Carpeni (²), serait à l'origine des changements de fréquence observés en passant de la structure α à la structure β. En effet au cycle le plus stable (cycle à 7 atomes de la forme α) correspond une bande de plus faible longueur d'onde : vers 6,04 μ et au cycle le moins stable (cycle à 10 atomes de la forme β) correspond une bande de plus grande longueur d'onde : vers 6,14 μ. La dénaturation thermique des protéines envisagée actuellement comme un déplissement des chaînes polypeptidiques (passage α → β) et une agrégation des molécules en longs filaments, se traduit spectrographiquement (⁶), (⁷) par l'apparition d'une bande vers 6,15 μ (caractérisant l'apparition d'une certaine proposition de forme β) à côté de la bande 6,05 μ dont l'intensité varie peu (persistance de forme α soulignant le caractère partiel du déplissement) (¹³).

H. Lenormant (¹⁴) a montré récemment que le chauffage d'une solution protéique préalablement alcalinisée ne s'accompagne pas de l'apparition d'une bande vers 6,15 μ, de même que l'alcalinisation d'une protéine effectivement dénaturée thermiquement s'accompagne de la disparition de la bande vers 6,15 μ. Ces faits conduisent l'auteur à envisager une réversibilité de la dénaturation, la réaction alcaline du milieu pouvant faire rétrocéder le déplissement et favoriser la structure α repliée. L'influence spécifique de la réaction du milieu sur la stabilité des liaisons hydrogène, envisagée dans notre conception, nous conduit à préférer l'hypothèse d'une persistance du déplissement en milieu alcalin. Un tel milieu empêche la formation des liaisons hydrogène dans le cas de l'alcalinisation antérieure au chauffage ou les détruit dans le cas d'une alcalinisation postérieure au chauffage. Le fait que dans ce dernier cas un simple retour à la neutralité provoque l'agrégation, sans autre action de l'agent dénaturant, s'accorde mieux avec la persistance du déplissement qu'avec l'hypothèse d'un retour à la forme α repliée.

MAGNÉTOCHIMIE. — *Contribution à l'étude des solutions bromhydriques des bromures de cuivre et de nickel divalents.* Note (*) de MM. **Jacques A. Dixmier** et **Maurice Nortz**, transmise par M. Paul Pascal.

Les mesures magnétochimiques permettent de suivre dans les deux cas la formation d'ions complexes au fur et à mesure que la teneur en acide bromhydrique augmente.

---

structure comme celle proposée par Mizushima et Coll. (¹²) où deux éléments repliés alternent avec un élément étendu.

(¹²) S. Mizushima, T. Shimanouti et M. Tsuboi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **23**, 1950, p. 176.

(¹³) Il faut noter que cette interprétation n'est valable que si l'on admet que la structure α est du type α_{11} (⁵), (⁶), (⁷) et la structure β du type classique (⁸), (⁹), en effet dans le cas des formes correspondantes de Pauling et Coll (⁵) : « hélix » et « pleated-sheet » le cycle comprend toujours 10 atomes et par suite ne devrait donner lieu à aucune modification spectrographique infrarouge vers 6 μ lors de la dénaturation.

(¹⁴) *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 104 et *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **20**, 1952, p. 214.

(*) Séance du 5 octobre 1953.

Nous avons préparé des solutions, d'une part de bromure cuivrique, d'autre part de bromure de nickel, dans de l'acide bromhydrique de molarité variable. Pour étudier l'influence de la dilution nous avons été obligés de garder dans chaque série une concentration constante en sel étudié et ceci n'a été possible, à la précision requise, qu'en opérant par approximations successives. Les risques d'erreurs graves dans les mesures magnétochimiques par précipitations non contrôlées de complexes solides nous ont interdit l'utilisation de solutions d'acide bromhydrique renfermant plus de 7 mol d'acide par litre [*voir* aussi Sabatier ([1]), ([2]), Weiland et Knoll ([3]), Carter et Megson ([4])].

Cette limite ne nous a pas permis une étude complète de la région intéressante, Job ayant montré que celle-ci pouvait s'étendre jusqu'à 10 mol/l en acide bromhydrique dans le cas des solutions cuivriques ([5]) et 11 mol/l dans le cas du bromure de nickel ([6]). Job étudiait le spectre d'absorption de ces solutions, ce qui lui permettait de travailler sur des solutions beaucoup plus diluées en bromure cuivrique. Or la précision des mesures magnétochimiques deviendrait illusoire dans ces conditions.

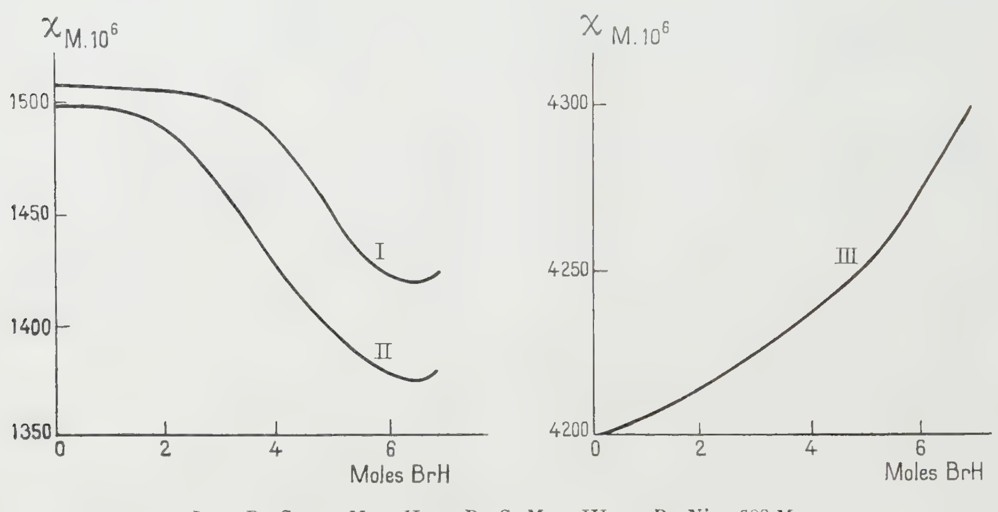
Nous avons utilisé pour nos mesures le montage classique de Pascal et l'appareillage réalisé a été décrit par l'un de nous ([7]). Les deux courbes suivantes (I et II) ont été choisies parmi les plus typiques pour montrer l'influence de la dilution sur la susceptibilité magnétique dans le cas du bromure cuivrique en solution dans l'acide bromhydrique. Elles accusent une dépréciation importante de la susceptibilité magnétique du cuivre lorsque croît la molarité en acide bromhydrique et ceci caractérise la formation de complexes. Cependant les courbes I et II ne sont pas superposables même par glissement et la dépréciation apparaît plus tôt et est plus accusée dans le cas des solutions concentrées. La concentration en bromure cuivrique favorise donc la formation de ces complexes. Il est intéressant de noter que la couleur lie de vin intense apparaît pour des normalités d'acide bromhydrique de 3 à 4; la magnétochimie permet de retrouver la formation de ce complexe dans les mêmes conditions. De plus l'existence d'un minimum vers 6 ou 7 N indique qu'il se forme ensuite un second complexe dont l'apparition échappe à l'observation visuelle. Pour $N = 0$ on retrouve une valeur très voisine de celle mesurée par

---

([1]) *Comptes rendus*, **118**, 1894, p. 1402, 1144 et 1260.
([2]) *Bull. Soc. Chim.*, **11**, 1894, p. 676.
([3]) *Z. Anorg. Chem.*, **44**, 1905, p. 115.
([4]) *J. Chem. Soc.*, **133**, 1928, p. 2954.
([5]) Job, *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 827.
([6]) Job, *Comptes rendus*, **200**, 1935, p. 831.
([7]) Dixmier, *Comptes rendus*, **234**, 1951, p. 99 et *Thèse d'Université*, Poitiers, 1951.

Amiel en 1938 pour Br_2Cu, $2BrNH_4$, $2H_2O$ et qui est $\chi_{Cu} = 1540.10^{-6}$ unités C. G. S.

L'influence de la dilution étant nettement moins importante dans le cas des solutions bromhydriques du bromure de nickel nous n'avons donné qu'une seule courbe (III) précisant l'influence de la concentration en acide sur la susceptibilité magnétique du nickel. Nous trouvons dans ce cas



I. — Br_2Cu 0,2 M. II. — Br_2Cu M. III. — Br_2Ni 0,688 M.

une exaltation de cette susceptibilité magnétique et il est difficile de dire si elle est provoquée uniquement par une diminution de l'hydratation des ions, phénomène identique à celui qu'Amiel avait prévu et montré expérimentalement dans le cas du cuivre divalent. Il est à noter que Job [6] a montré que les valeurs des coefficients d'absorption des solutions de sulfate de nickel dans l'acide bromhydrique croissent rapidement avec la concentration en acide de 5 N environ jusqu'à une limite atteinte vers 11 N. Ce qui est bien en accord avec les mesures magnétochimiques, au moins dans la région que nous avons pu étudier.

Enfin il est remarquable que nos mesures donnent des résultats très comparables à ceux obtenus par l'un de nous [7] dans l'étude magnétochimique des chlorures de nickel et de cuivre divalents dans l'acide chlorhydrique : exaltation de la susceptibilité magnétique dans le cas du nickel jusqu'à 7 N environ et forte dépréciation croissant jusque vers 6 N dans le cas du cuivre. On obtient cependant avec le bromure cuivrique un minimum vers 6 N et une nette influence de la dilution qui n'ont pas été observés avec le chlorure cuivrique.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Remarques sur la méthode des orbitales moléculaires.* Note (*) de M. **Alexandre Laforgue**, présentée par M. Louis de Broglie.

Pour construire une fonction d'onde **Φ** à n électrons sur j orbitales atomiques a, il est usuel d'écrire d'abord j formes linéaires indépendantes u des a auxquelles on prête le nom et la signification d'orbitales moléculaires. Nous étudierons : 1° les raisons et les conséquences du choix des coefficients des a; 2° comment retrouver un tel choix en méthode conventionnelle.

1. *Le choix des orbitales moléculaires.* — Un déterminant de Slater Φ construit sur n des $2j$ orbitales est présumé représenter un état P du système (ou y contribuer si dégénérescent). A un changement d'orbitales moléculaires correspond un changement de Φ :

$$u_g = \sum_a x^a_g a, \qquad v_h = \sum_a x'^a_h a = \sum_g y^g_h u_g.$$

$$\Phi'_Q = \sum_P s^Q_P \Phi_P.$$

Tout choix des x détermine les s, mais une détermination variationnelle des s (interaction de configuration) ne peut être retrouvée par un choix des x. Nous avons discuté (¹) d'un choix approché : moindre erreur sur l'onde ou sur l'énergie. Pour une observable autre que l'énergie, on peut espérer la coïncidence. La réaliser pour toute observable monoélectronique revient à la réaliser pour les éléments du diagramme.

Posons un problème à une seule orbitale et un seul paramètre : l'ion H_3^+ rectiligne symétrique, en imposant la symétrie de l'orbitale (normée)

$$u = x^a a + x^b b + x^a c,$$

$$2(1 + S_2)(x^a)^2 + (x^b)^2 + 4 S_1 x^a x^b = 1, \qquad S_1 = \int ab\, d\tau, \qquad S_2 = \int u_1\, d\tau,$$

a, b, c, orbitales $1s$ de l'hydrogène, noyaux distants de 2 unités atomiques.

La figure montre la variation avec x^b des coefficients $\mathbf{j}_a$, $\mathbf{j}_b$, $\mathbf{f}$ et $\mathbf{k}$ des observables monoélectroniques [*cf.* ($\mathcal{R}$)], les lignes horizontales leur valeur (²) compte tenu de l'interaction de configuration. La figure en tirets concerne les diagrammes « liés à la densité électronique » $\mathbf{q}_a$, $\mathbf{q}_b$, $\mathbf{p}$ et $\mathbf{o}$ substitution linéaire des précédents. Aucun paramètre x^b ne donne un ajustement parfait : pour $\mathbf{f}$ et surtout $\mathbf{p}$ il y a coïncidence grossière dans une large région et deux coïncidences exactes, pour $\mathbf{j}_a$, $\mathbf{j}_b$, $\mathbf{k}$, $\mathbf{q}_a$, $\mathbf{q}_b$, $\mathbf{o}$ coïncidences exactes peu éloignées de $x^b = 0,6$.

(*) Séance du 5 octobre 1953.

(¹) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 923.

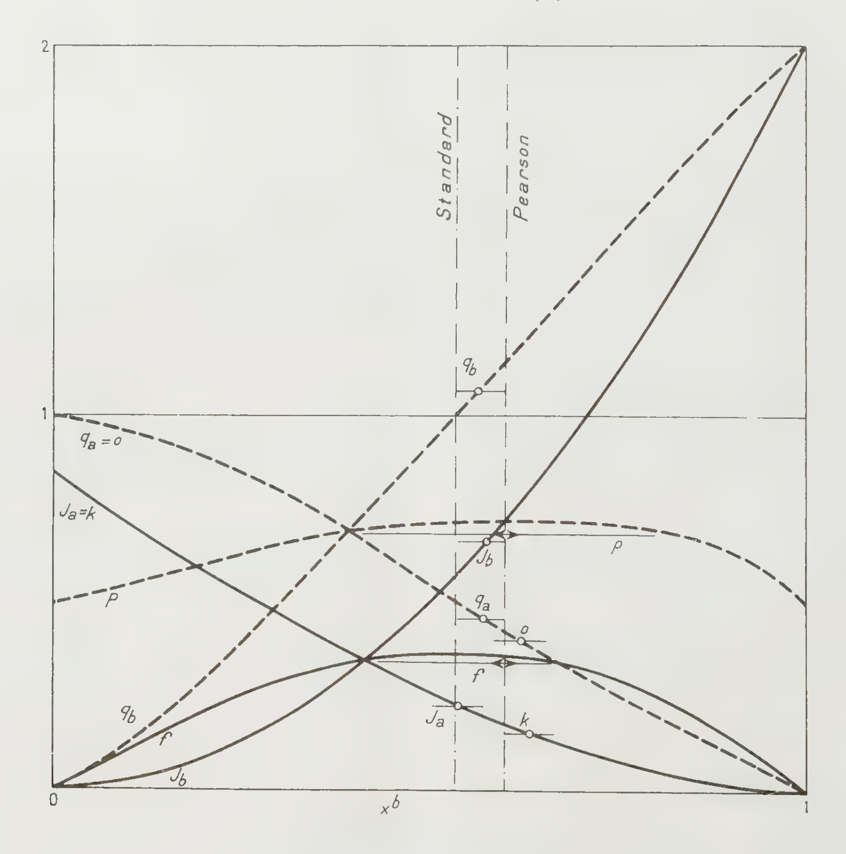
(²) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 202.

Pearson (3) a mis en évidence l'orbitale $x^b = 2x^a \# 0,6$. La méthode des variations (3), (4) donne x^b un peu plus grand, la moindre distance (1), un peu plus petit.

2. *La signification des méthodes usuelles.* — On sait que la méthode conventionnelle approche l'Hamiltonien par un opérateur $\mathcal{E}$ monoélectronique et minimise la grandeur correspondante soit pour H_3^+

$$(\mathcal{R}) \qquad E = \mathbf{j}_a E_a + \mathbf{j}_b E_b + \mathbf{f} E_{ab} + \mathbf{k} E_{ac}$$

Elle se diversifie par des approximations supplémentaires sur les $E_a E_b E_{ab} E_{ac}$. En reproduisant autant que possible en calcul rigoureux la méthode standard ($x^b = 0,535$, $\mathbf{q}_b = 1$) et ses multiples « perfectionnements » proposés, on trouve une suite d'orbitales capricieusement réparties dans toutes les régions de la figure; une discussion de détails est instructive (5).



Pour généraliser, considérons la méthode conventionnelle comme une transformation de la matrice des E en la matrice diagramme :

(3) PEARSON, *J. Chem. Phys.*, **16**, 1948, p. 502.

(4) WALSCH, MOOSE et MATSEN, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1950, p. 1070.

(5) En préparation.

a. la transformation inverse est généralement impossible (à tout diagramme ne correspond pas un jeu possible d'orbitales moléculaires).

b. quand elle est possible il y a indétermination (une infinité de systèmes de paramètres déterminent les mêmes orbitales moléculaires).

c. L'indétermination s'élargit dans des cas particuliers contenant celui des « approximations de Hückel ».

Ces remarques conduisent à modifier le langage usuel.

Les « approximations de Hückel » traduisent certaines intuitions et conduisent aux orbitales standard d'où sont éliminées toutes valeurs numériques des énergies. D'une manière analogue l'écriture d'une orbitale $(a+b)+(b+c)$ exprime la presque symétrie par rapport aux liaisons : il n'est pas étonnant que dans ce cas aussi les résultats demeurent plus stables par rapport aux paramètres. En appliquant un procédé de ce type au problème à quatre centres (H_4 ou butadiène) on retrouve bien la polarité obtenue par l'interaction de configurations.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Nature des liaisons substrat-métal à l'intérieur du complexe intermédiaire.* Note de Mme **Andrée Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Lorsque deux molécules de glycocolle donnent une molécule de glycolglycine, la molécule de dipeptide présente une liaison CN ayant un caractère de liaison double. Ce fait est dû à ce qu'il y a plusieurs structures résonnantes possibles dont les deux principales sont :

R—C(=O)—N—H R'	et	R—C(—O:⁻)=N⁺—H R'
(Sructure I)		(Structure II)

Dans cette Note nous considérons ce qui peut advenir de cette liaison peptidique dans le complexe intermédiaire enzyme-substrat. Nous allons montrer que l'oxydation a lieu par utilisation des électrons π du complexe réduit cobalteux pour la formation de valences additionnelles dans le complexe oxydé c'est-à-dire cobaltique.

1. *Structure du complexe intermédiaire.* — Si nous prenons pour la molécule de dipeptide la structure II qui contient la liaison dite peptidique la formation du complexe covalent va se faire par l'établissement de six liaisons σ entre les pôles N et l'ion cobalt par recouvrement des orbites hybrides sp_3d_2 avec les orbites liantes $2p$ de N. D'autre part Dewar a montré pour les complexes de l'ion Ag et Chatt pour ceux de Cu qu'il existe des liaisons antiliantes par recouvrement des orbites π de la liaison double du corps lié avec celles des orbites occupés du métal. On peut donc

faire pour le complexe enzyme-substrat l'hypothèse valable de liaisons antiliantes par recouvrement de chacune des orbites π des trois liaisons peptidiques avec chacune des trois orbites 3*d* occupés de l'ion Co^{+++} dans le complexe covalent.

Le complexe intermédiaire se présente comme une molécule fermée, mais non comme une molécule plane. Elle a la forme d'un octaèdre régulier dont les diagonales sont formées par les liaisons N—Co^{+++}. Les électrons π gravitent autour de l'octaèdre dans des plans perpendiculaires à ceux des orbites atomiques respectifs. Ce sont ces électrons se mouvant à l'extérieur de la molécule fermée qui vont réagir avec les molécules du solvant H_2O.

2. Du point de vue de la Physique théorique le système enzyme-substrat peut être représenté à l'état normal comme un état de résonance entre les structures possibles correspondant aux différentes distributions des électrons de liaisons. La fonction d'onde qui représente cet état est une combinaison linéaire des fonctions d'onde correspondant chacune à une des structures résonnantes. Le passage de l'une à l'autre de ces structures a pour responsables les électrons π du substrat et les orbites 3 *d* du métal qui permettent la transition de ces électrons.

3. Les catalyses enzymatiques sont réversibles mais en considérant la réaction dans un sens on peut schématiser ainsi les étapes de l'hydrolyse : *a.* formation d'un complexe intermédiaire enzyme-substrat d'abord ionique puis rapidement covalent; *b.* autour de trois atomes N passage de l'électron π de l'orbite liante π de la liaison peptidique à l'orbite antiliante formée par recouvrement d'une orbite 3 *d* occupée de l'ion métal et de l'orbite π de la liaison peptidique. La molécule de complexe enzyme-substrat passe ainsi à l'état excité; nous avons déjà montré [1] que la formation de ce complexe intermédiaire correspond à l'abaissement de l'énergie d'activation; *c.* la molécule de complexe intermédiaire présente alors trois électrons π gravitant autour de la molécule fermée. La présence de H_2O va permettre le processus appelé par R. S. Mulliken : réaction dissociative de transfert de charge assistée par le solvant, comme nous l'avons montré précédemment [1].

CHIMIE THÉORIQUE. — *Simplification des calculs de certains déterminants séculaires relatifs à des molécules présentant des éléments de symétrie.* Note de M. **Isaac Samuel**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Position du problème. — On sait que le déterminant séculaire d'un carbure d'hydrogène de *n* atomes de carbone et présentant des axes de symétrie peut

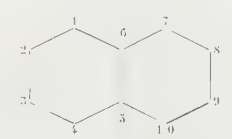
(1) *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 357.

être décomposé en un produit de déterminants d'ordre inférieur à n ce qui simplifie considérablement les calculs. L'étude du naphtalène par exemple se fait en calculant quatre déterminants très simples (deux du troisième et deux du second ordre).

Mais si, le squelette restant fixe, on modifie la nature d'un atome, la disparition des axes de symétrie entraîne l'obligation de calculer complètement le déterminant correspondant.

Nous allons montrer qu'au cas ou le problème comporte simplement certaines modifications du terme diagonal, il est possible d'utiliser la symétrie géométrique (qui est maintenue) pour obtenir la simplification de certains calculs.

2. Problèmes a résoudre. — Considérons le cas du naphtalène.



Désignons par y le terme diagonal fixe de son déterminant séculaire L.C.A.O.

Nous nous proposons de calculer le déterminant obtenu :

a. en modifiant dissymétriquement les termes diagonaux relatifs à deux atomes de position symétrique $y_1 = x$, $y_4 = x'$;

b. en modifiant le terme diagonal relatif à un atome seulement.

3. Procédé de calcul. — *a. Opération préliminaire.* — Modification identique des termes diagonaux relatifs à deux atomes de position symétrique: $y_1 = y_4 = x$. La molécule conservant un axe de symétrie, il nous suffit de calculer deux déterminants du cinquième ordre qui nous conduisent à l'équation séculaire

$$x^2y^8 - 7x^2y^6 - 4xy^7 + 15x^2y^4 + 4y^6 + 22xy^5$$
$$- 32xy^3 - 13x^2y^2 - 20y^4 + 14xy + 4x^2 + 25y^2 - 9 = 0.$$

b. Modification dissymétrique des deux termes diagonaux $y_1 = x$, $y_2 = x'$. — Dans l'équation précédente nous distinguons trois sortes de termes qui subiront les modifications suivantes :

Termes de la forme ay^p qui restent inchangés;

Termes de la forme ay^px qui deviennent $a/2\, y^px + a/2\, y^px'$;

Termes de la forme ay^px^2 qui deviennent ay^pxx'.

L'équation séculaire devient

$$xx'y^8 - 7xx'y^6 - 2xy^7 - 2x'y^7 + 15xx'y^4 + 4y^6 + 11xy^5 + 11x'y^5 - 16y^3(x + x')$$
$$- 13xx'y^2 - 20y^4 + 7y(x + x') + 4xx' + 25y^2 - 9 = 0.$$

c. Modification d'un seul terme diagonal $y_1 = x$. — Dans l'expression précédente nous n'avons qu'à remplacer x' par y ce qui nous donne

$$xy^8 - 9xy^7 - 2y^8 + 26xy^5 + 15y^6 - 29xy^3 - 36y^4 + 11xy + 32y^2 - 9 = 0.$$

Il est facile de généraliser cette technique à des cas plus complexes et non seulement pour des molécules hétéroatomiques à squelette symétrique mais aussi pour des molécules substituées dérivées de tels squelettes.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Observation de la polygonisation dans l'uranium par la diffraction des rayons X.* Note de Mme **Adrienne R. Weill** et M. **Pierre A. Jacquet**, présentée par M. Pierre Chevenard.

On a préparé par usinage électrolytique des pointes extrêmement fines, souvent formées d'un seul grain cristallin. L'examen en diffraction de rayons X permet de reconnaître la sous-structure du grain, la polygonisation n'étant pas très fine. Cette technique autorise la comparaison simultanée des examens microscopiques et radiocristallographiques.

L'un de nous a précédemment reconnu l'aspect micrographique de la polygonisation dans l'uranium (1) et nous en avons recherché la confirmation par des examens aux rayons X.

Étant donné les dimensions souvent irrégulières des grains, on ne pouvait espérer n'en toucher qu'un seul ou qu'un petit nombre par un diagramme de Laue en retour. D'autre part, la préparation d'un échantillon monocristallin spécial n'aurait pas permis la comparaison immédiate avec les examens métallographiques.

Nous avons alors eu recours à une méthode très simple à mettre en œuvre et conduisant à isoler soit un cristal unique, soit un très petit nombre de grains. On a dégrossi un échantillon massif pour former un bâtonnet parallélépipédique d'environ 2×2 mm de section. Par usinage électrolytique dans un bain acétoperchlorique (2), on obtient une pointe extrêmement fine dépourvue de toute trace de déformation plastique. On peut alors travailler avec un cristallomètre cylindrique et obtenir un diagramme complet (3).

Parmi les pointes préparées dans divers échantillons d'uranium et ainsi examinées, certaines ont fourni le diagramme d'un cristal unique; toutefois, les taches ne sont pas alignées, l'orientation du faisceau de rayons X étant quelconque par rapport aux axes du cristal (*fig.* 1).

On reconnaît également sur ces clichés l'aspect caractéristique des réflexions données par un grain présentant une sous-structure, c'est-à-dire un essaim de petites taches floues, avec des renforcements ponctuels plus ou moins nets (*fig.* 2).

(1) M. L. Englander et P. A. Jacquet, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 262.

(2) P. A. Jacquet et R. Caillat, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1224.

(3) Cette méthode a été récemment éprouvée au Laboratoire de Physique de Birkbeck College à Londres (Communication privée du Professeur J. D. Bernal), nous l'avons nous-mêmes utilisée également avec succès dans le cas d'un fer pur fritté et polygonisé.

Dans le cas d'une polygonisation fine, le phénomène n'est apparent qu'aux grands angles, ou par des techniques raffinées ([4]), ([5]).

Cependant, la sous-structure ici est assez grossière pour être aperçue même sur des taches obtenues aux petits angles, et nous l'avons reconnue chaque fois que le traitement opéré avait conduit à sa détection sur les micrographies. Les cas les plus typiques sont ceux de l'uranium moulé, avant traitement ou après un seul cycle thermique (*fig.* 1 et 2), ou même après plusieurs cycles suivis d'un revenu sous faible charge.

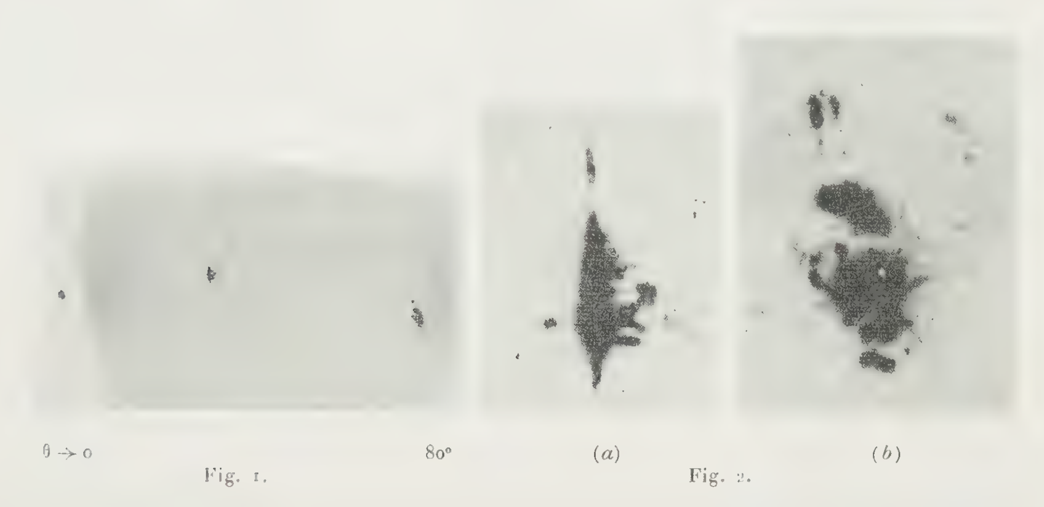


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Demi-diagramme d'une pointe d'uranium moulé (Rad. Cu). Remarquer la répétition des essaims de taches floues peu intenses.

Fig. 2. — Agrandissements des taches intenses de la figure 1. (*a*), d'ordre inférieur; (*b*), d'ordre supérieur.

En revanche, la polygonisation est absente du même uranium moulé lorsque le nombre de cycles thermiques est sensiblement plus élevé.

Pour l'uranium filé, la polygonisation est plus nette après 150 cycles thermiques environ, et elle disparaît lorsque le nombre de cycles est beaucoup plus important.

Bien entendu, dans le cas d'uranium laminé on n'obtient plus de cristaux isolés, sur les anneaux Debye-Scherrer on note seulement les forts renforcements dus à la texture.

Ces premiers résultats ont permis une comparaison aisée et quasi-simultanée entre les examens au microscope et l'analyse aux rayons X, dans chaque cas les résultats ont été parfaitement concordants.

Un compte rendu plus détaillé sera publié ultérieurement.

([4]) A. Guinier, *Métaux, Corrosion, Industries*, 28, 1953, p. 339.

([5]) N. K. Chen et R. Maddin, *J. Metals*, 3, 1951, p. 531.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la relation qui existe entre les indications données par les spectres d'absorption ultraviolets et les indices de réfraction.* Note de M. **Georges N. Catravas**, présentée par M. Marcel Delépine.

Une relation a été établie, pour le cas de l'huile de lin, isomérisée, entre l'indice de réfraction et les spectres d'absorption en lumière ultraviolette.

Il est bien connu que les acides gras et les glycérides d'acides gras possédant deux ou trois liaisons éthyléniques conjuguées présentent des indices de réfraction tout à fait anormaux. On traduit ce fait en disant que les doubles liaisons voisines provoquent une « exaltation » de la réfraction moléculaire; de la valeur d'un indice de réfraction on peut conclure à la similitude d'une huile avec l'huile de lin ou avec une huile du type des huiles de bois de Chine; cependant on n'a pas encore proposé de formule qui permette de calculer d'une façon rapide le pourcentage de liaisons éthyléniques en position méthylénique ou en position conjuguée dans un produit naturel ou fabriqué.

Nous avons estimé qu'il était utile de rechercher s'il existe une relation simple entre l'indice de réfraction d'une matière première partiellement isomérisée en position conjuguée et le pourcentage de l'isomérisation calculé en tenant compte des résultats obtenus par les spectres d'absorption en lumière ultraviolette.

Afin de pouvoir comparer les résultats et tirer des conclusions nous avons maintenu identiques les conditions de réduction du catalyseur ([1]) et de l'isomérisation ([2]) en faisant varier seulement la durée de cette dernière. Nous avons opéré sur une même huile de lin raffinée, en utilisant 2 % de catalyseur constitué par du nickel fixé sur du kieselguhr appartenant au genre *Coscinodiscus* et contenant 1,5 % de soufre. La température d'isomérisation était de 175-180° C.

Sur des échantillons d'huile isomérisée nous avons déterminé les indices de réfraction et les spectres d'absorption ultraviolets, ce qui nous a permis de calculer les pourcentages d'isomères en position conjuguée formés ([3]). Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-après.

Le graphique (*fig.* 1) est relatif aux courbes d'absorption en lumière ultraviolette.

([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 617.

([2]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 935.

([3]) S. B. Radlove et coll., *Ind. Eng. Chem.*, 38, 1946, p. 997.

Échantillon n°	Durée (mn).	Diène (%).	Triène (%).	Tétraène (%).	Total (%).	Indice de réfraction (14°).
Primitif..........	–	–	–	–	–	1,4830
1................	10	1,5	0,4	–	1,9	1,4836
2................	25	6,1	1,5	0,6	8,2	1,4853
3................	35	8,5	2,4	0,7	11,6	1,4862
4................	45	13,8	3,8	0,9	18,6	1,4881
5................	70	19,0	6,6	1,0	26,6	1,4904
6................	85	20,0	7,1	0,8	27,9	1,4909
7................	100	22,4	7,2	1,1	30,7	1,4915

Si nous portons en ordonnée les pourcentages totaux d'isomérisation et en abscisse les indices de réfraction correspondants (*fig.* 2), nous

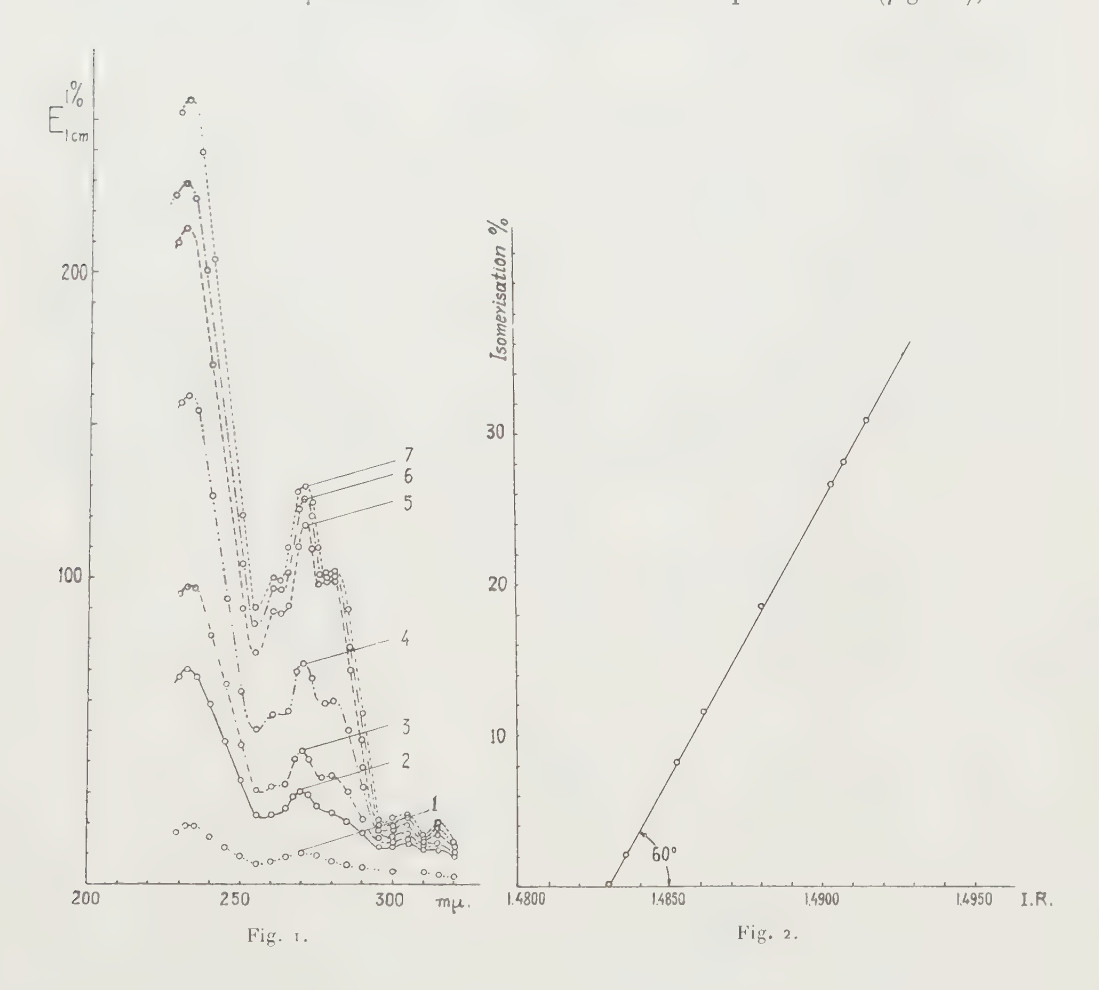


Fig. 1.

Fig. 2.

constatons qu'il existe une relation linéaire entre ces variables. Pour l'échelle choisie la droite représentative forme un angle de 60° avec l'axe des X.

Plusieurs déterminations de courbes d'absorption sur différents échantillons d'huile de lin soumise à l'isomérisation, ont confirmé cette relation. Ceci nous permet donc de conclure que, dans les conditions où nous avons travaillé, la détermination de l'indice de réfraction d'une huile de lin isomérisée, permettrait d'évaluer le pourcentage de son isomérisation d'une façon assez précise.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le blocage des groupements hydroxyles au moyen des éthers vinyliques simples* $CH_2=CH-O-R$. Note de Mlle **Bianca Tchoubar**, présentée par M. Marcel Delépine

Le blocage des hydroxyles au moyen des éthers vinyliques simples $CH_2=CH-O-R$ est susceptible de rendre les mêmes services que le blocage réalisé à l'aide du dihydropyranne.

Depuis que R. Paul a montré que les alcools se fixent sur la double liaison du dihydro-2.3γ-pyranne (I) et que les alcoxy-2 tétrahydropyrannes (II) qui résultent de cette fixation régénèrent facilement les alcools de départ ([1]), le dihydro-2.3 γ-pyranne n'a cessé de rendre des services très précieux dans le domaine de la chimie synthétique. Son emploi en tant qu'agent blocant d'alcools, de phénols et d'acides a permis d'effectuer de nombreuses synthèses auparavant difficiles ou même impossibles à réaliser ([2]), ([3]). La grande réactivité du dihydro-2.3γ-pyranne est due au fait que le caractère nucléophile de la double liaison est exaltée par la conjugaison de celle-ci avec l'oxygène. Or le groupement conjugué $-O-C=C-$ est l'élément structural caractéristique non seulement du dihydro-2.3 γ-pyranne, mais de tous les éthers vinyliques en général. C'est pourquoi cette grande réactivité de la double liaison se retrouve également dans les éthers vinyliques simples (III) qui, on le sait, fixent tout comme le dihydro-2,3 γ-pyranne en présence de traces d'acide chlorhydrique ([4]), d'une part, les phénols et les alcools ([5]), ([6]) pour donner les acétals (IV), d'autre part, les acides pour donner les esters des semi-acétals (V).

([1]) R. Paul, *Bull. Soc. Chim.*, I, 1934, p. 971.

([2]) D. G. Jones et A. W. C. Taylor, *Quarterly Rewiews*, 6, 1950, p. 207.

([3]) Mme I. Elphimoff-Felkin, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 387.

([4]) Le mécanisme de l'action catalytique de HCl dans cette réaction peut se résumer par le schéma suivant :

$$CH_2{=}CH{-}OR \underset{-HCl}{\overset{+HCl}{\rightleftharpoons}} (CH_3{-}\underset{Cl}{CH}{-}OR \longleftrightarrow CH_3{-}\underbrace{CH{-}OR}_{+\;Cl^-}) \underset{-R'OH}{\overset{+R'OH}{\rightleftharpoons}} CH_3{-}\underset{H-\underset{+}{O}-R'}{CH}{-}OR \quad Cl^-$$

$$\underset{+HCl}{\overset{-HCl}{\rightleftharpoons}} CH_3{-}\underset{OR'}{CH}{-}OR$$

([5]) M. F. Shostakovski et N. A. Gerstein, *J. Chim. Gén., U. R. S. S.*, 16, 1946, p. 937.

([6]) M. F. Shostakovski, *J. Chim. Gén., U. R. S. S.*, 20, 1950, p. 608.

On sait par ailleurs que tous ces composés qui ne sont stables qu'en milieu neutre ou alcalin régénèrent avec une grande facilité par hydrolyse acide les composés hydroxylés de départ.

(I) (II) (III) (IV) (V)

En tenant compte de ces faits on pouvait prévoir que les éthers vinyliques simples (III) seraient susceptibles de remplacer le dihydro-2.3γ-pyranne en tant qu'agent blocant de l'hydroxyle dans les réactions au cours desquelles les acétals sont stables.

Afin de vérifier expérimentalement cette prévision, nous avons reproduit à partir du cyano-1 hydroxy-1 cyclohexane la synthèse du cétol (VIII) et de l'amino-alcool (IX) d'après la méthode de I. Elphimoff-Felkin ([3]) avec cette seule différence que le blocage de l'hydroxyle indispensable à cette synthèse, a été effectué non plus par le dihydro-2.3γ-pyranne, mais au moyen de l'éther isopropyl-vinylique (III, $R'=\overset{|}{C}H(CH_3)_2$). Celui-ci réagit sur le cyano-1 hydroxy-1 cyclohexane, en présence de traces d'HCl, à froid, pour donner l'acétal mixte (cyanhydrine bloquée) (VI) qui, soumis à l'action de CH_3MgX, aboutit à l'imine (VII). Cette imine conduit par hydrolyse acide au cétol (VIII) et par action de $LiAlH_4$ suivie d'une hydrolyse à l'amino-alcool (IX). D'autre part, nous avons soumis la cyanhydrine bloquée (VI) directement à l'action de $LiAlH_4$, ce qui a permis de préparer avec un très bon rendement l'amine (X) dont l'hydrolyse acide fournit l'amino-alcool (XI).

(VI) (VII) (VIII) (IX) (X) (XI)

Ces deux exemples prouvent que le blocage de l'hydroxyle par les éthers vinyliques simples est effectif dans les conditions de la synthèse organo-magnésienne ainsi que dans celles de la réduction au moyen de $LiAlH_4$. Une étude ultérieure montrera si le domaine d'application de ce nouveau mode de blocage du groupement hydroxyle est aussi vaste que celui offert par l'emploi du dihydro-2.3γ-pyranne.

Action de CH_3MgBr sur la cyanhydrine bloquée (VI). Le composé (VI) est obtenu en faisant agir sur la cyanhydrine de la cyclohexanone (10 g) en solution cyclohexanique ou benzénique l'éther isopropylvinylique (8 g) et une goutte de dioxane ou d'éther chlorhydrique. Après quelques heures de repos à la température ambiante, on neutralise par la soude solide, on évapore ensuite l'excès de réactif et le solvant dans le vide. Au produit obtenu, on ajoute un léger excès de CH_3MgX. En décomposant le mélange réactionnel par l'eau acidulée on obtient directement le cétol (VIII) [3]. En effectuant cette décomposition par $H_2O + NH_4Cl$ on obtient l'imine (VII) qui sans être isolée donne par réduction au moyen de $LiAlH_4$ suivie d'une hydrolyse acide l'amino-alcool (IX) [3] (Rdt 40 %).

Action de $LiAlH_4$ sur la cyanhydrine bloquée (VI). A la solution éthérée du composé (VI) on ajoute une quantité équimoléculaire de $LiAlH_4$; après le traitement habituel, on isole l'amine (X) ($É_{27}$ 145-148°; chlorhydrate F 228°) (Rdt 75 %). Cette amine après chauffage de 30 mn en présence d'HCl N conduit au chlorhydrate d'amino-alcool (XI) [7], [8].

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur des alcools tertiaires de la série du diphénylméthane.* Note de MM. **Mohamed Selim** et **Henry Gault**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons poursuivi nos recherches relatives à l'étude de la condensation des aldéhydes [1] et des cétones acycliques et cycliques avec les dérivés organomagnésiens mixtes des mono- et dichlorométhyl-diphénylméthane.

L'objet de cette Note est d'exposer les tout premiers résultats obtenus en condensant les cétones acycliques et cycliques suivantes : acétone, méthyléthylcétone, acétophénone et benzophénone avec le monochlorométhyl-diphénylméthane (I), ces condensations étant génératrices des alcools tertiaires (II)

$$ClCH_2-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-CH_2Cl \rightarrow -C_6H_4-CH_2-C_6H_4-CH_2MgCl$$

(I)

$$C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_2MgCl + R_1-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R_2 \rightarrow -C_6H_4-CH_2-C_6H_4-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{R_1}{|}}{C}}-R_2$$

(II)

I. *Acétone.* — Nous avons obtenu le *p*-(benzylbenzyl) diméthylcarbinol (III), liquide visqueux, jaune clair, qui distille sans décomposition sous pression

---

([7]) B. Tchoubar, *Bull. Soc. Chim.*, **15**, 1949, p. **160**.

([8]) Signalons que la désamination nitreuse de l'amine (X) contrairement à celle de l'amino-alcool (XI) ne donne pas d'extension de cycle. Nous poursuivons l'étude de cette réaction.

([1]) *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 465.

réduite. $É_{0,6}$ 151°. Rdt 65 %. Acétate : $É_2$ 170°.

$$C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_2-C(CH_3)(OH)-CH_3$$

(III)

Sous l'action de l'acide sulfurique dilué, le carbinol (III) se déshydrate en hydrocarbure éthylénique correspondant (IV), le méthyl-2 *p*-benzyl phényl-3 propylène-2. $É_{0,7}$ 160°.

$$C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH=C(CH_3)_2$$

(IV)

2. *Méthyléthylcétone.* — Il se forme le *p*-(benzylbenzyl)-méthyléthylcarbinol (V), liquide très légèrement jaune. $É_{0,4}$ 153°. Rdt 60 %. Acétate $É_1$ 166°.

$$C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_2-C(CH_3)(OH)-C_2H_5$$

(V)

La déshydratation de ce carbinol (V) conduit à l'hydrocarbure éthylénique (VI), le méthyl-3 *p*-benzylphényl-4 butylène-3, $É_{1,5}$ 173°.

$$C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH=C(CH_3)-CH_2-CH_3$$

(VI)

3. *Acétophénone.* — Nous avons obtenu le *p*-(benzylbenzyl)-méthylphényl-carbinol $C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_2-C(OH)(CH_3)-C_6H_5$, liquide jaune, très visqueux ($É_{0,08}$ 177°. Rdt 70 %. Acétate E_2 210°), que l'acide sulfurique dilué déshydrate en méthyl α, *p*-benzylphénylstyrène (VII), $É_{1,5}$ 215°.

$$C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH=C(CH_3)-C_6H_5$$

(VII)

4. *Benzophénone.* — Le *p*-(benzylbenzyl) diphénylcarbinol

$$C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_2-C(OH)(C_6H_5)_2$$

obtenu est un solide cristallisé blanc (F_{inst} 114-115°. Rdt 80 %) qui, par

déshydratation, conduit au phényl α, p-benzylphénylstryrène (VIII). $É_{0,8}$ 190°.

$C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH=C(C_6H_5)_2$

(VIII)

Nous poursuivons l'étude du comportement chimique des divers composés obtenus et en particulier de l'oxydation des carbinols.

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'influence des radicaux substituants sur le* ΔpK *des diamines diastéréoisomères et triamines ramifiées.* Note de M. **Zoltan Welvart**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le ΔpK des di- et triamines n'est pas influencé notablement par les divers radicaux substituant la chaîne qui relie les deux fonctions. L'étude des diamines diastéréoisomères montre que l'influence des radicaux sur cette grandeur peut devenir assez considérable, si ces radicaux modifient la distance entre les deux fonctions.

On sait que la loi de Bjerrum (1), qui établit une relation entre le rapport de constantes de dissociation ($\log K_1/K_2 = \Delta pK$) et la distance qui sépare deux fonctions est valable non seulement pour les diacides (1), mais également pour les diamines (2), quand ces fonctions sont reliées par une chaîne carbonée droite. Nous avons montré récemment (3) que contrairement à ce qui se passe dans le cas des diacides, l'introduction d'un radical dans la chaîne ne change pas considérablement le ΔpK des diamines. La présente Note confirme nos constatations précédentes et montre leur caractère plus général. On peut voir, en effet, d'après le ΔpK des composés (I*a-d*) (4), (*voir* tableau), que, chaque fois que l'on introduit un nouveau radical sur la chaîne carbonée reliant les deux fonctions, le ΔpK n'augmente que légèrement et cette augmentation reste faible (< 1) même dans le composé tétrasubstitué (I*d*).

D'autre part, l'étude des triamines (II dans lesquelles le noyau azoté est la pipéridine) (5) montre que cette faible influence des radicaux substi-

(1) Rappelons que selon cette loi (*Z. Phys. Chem.*, **106**, 1923, p. 220) quand la distance diminue, le ΔpK augmente.

(2) Rometsch, Marxer et Miescher, *Helv. Chim. Acta*, **34**, 1951, p. 1611.

(3) Petranker et Welvart, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2078.

(4) Les ΔpK des composés (I) sont calculés à partir des pK à 25°, de Basolo et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1953, p. 1478.

(5) Titrations (électrodes : antimoine, calomel) en solution hydroalcoolique (50 %) 0,005 M, sauf pour le composé (II *d*) (solution 0,003 M). Ce composé a déjà été décrit (Welvart, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1121). Le ΔpK est la différence des pK_1 et pK_2, qui sont les constantes des deux fonctions se trouvant aux deux extrémités de la chaîne (2).

tuants sur le ΔpK est très générale car elle est indépendante de la nature des divers atomes constituant la chaîne reliant les deux fonctions. Ainsi le ΔpK du composé (II *a*) n'augmente que faiblement par l'introduction de substituants sur les atomes de carbone de la chaîne (II *d* et *e*) et ne diminue que légèrement par la substitution sur l'azote de la chaîne (II *b* et *c*) [6].

$NH_2-C(R_1)(R_2)-C(R_3)(R_4)-NH_2$ (I)

I	R_1	R_2	R_3	R_4	ΔpK	I	R_1	R_2	R_3	R_4	ΔpK
a	H	H	H	H	2,6	e	Me	H	H	Me	3,1
b	Me	H	H	H	2,9	f	Me	H	Me	H	3,1
c	Me	Me	H	H	3,2	g	Ph	H	H	Ph	4,1
d	Me	Me	Me	Me	3,5	h	Ph	H	Ph	H	3,1

$C_5H_{10}N-C(R_1)(R_2)-CH_2-N(R_3)-CH_2-C(R_1)(R_2)-NC_5H_{10}$ (II)

II	R_1	R_2	R_3	Formule	E/mm	pK_1	pK_2	pK_3	ΔpK
a	H	H	H	$C_{14}H_{29}N_3$	148-151/9	8,6	7,3	3,0	1,3
b	H	H	Ph	$C_{20}H_{33}N_3$	204-205/8	8,3	7,2	2,5	1,1
c	H	H	Bu	$C_{18}H_{37}N_3$	158-160/6	8,7	7,5	2,5	1,2
d	iPr	H	H			8,6	7,1	5,3	1,5
e	Me	Me	H	$C_{18}H_{37}N_3$	160-165/3	9,4	7,8	5,4	1,6

On pourrait opposer, à tous ces exemples, dans lesquels l'augmentation du ΔpK par les radicaux substituants est faible, la valeur élevée du ΔpK de la 1.2-diphényléthylènediamine *racémique* (I *g*). Dans ce composé l'augmentation du ΔpK, due à la présence des groupements phényles, est plus considérable que dans le composé *méso* (I *h*) correspondant. Dans ce dernier l'influence de ces groupements est comparable à celle des radicaux méthyles ou d'autres radicaux aliphatiques [3].

L'examen des modèles atomiques (Stuart) de ces composés diastéréoisomères montre que le ΔpK particulièrement élevé du composé (I *g*) n'est contradictoire qu'en apparence; en effet, la libre rotation des radicaux phényles n'est possible dans le composé *racémique* que si ses deux fonctions sont beaucoup plus rapprochées que celles du composé *méso*. C'est pourquoi le ΔpK du *racémique* (I *g*) est plus grand que celui du *méso* (I *h*) [1]. Par contre, dans le cas où les deux radicaux substituants sont des méthyles de dimensions beaucoup plus faibles que celles des phényles, les deux fonctions amines peuvent occuper n'importe quelle position l'une par rapport à l'autre, indépendamment de la position relative de ces radicaux. C'est

---

[6] La comparaison des ΔpK de la triamine (II *a*) et de la N. N-pentaméthylène dipipéridine— dans laquelle le groupement *aza* —NH— est remplacé par un $—CH_2—$ — permet de constater que l'isostérie existant entre ces deux composés est plus parfaite que celle qui existe entre la diéthylène triamine et la pentaméthylène diamine. D'une part, parce que leurs ΔpK respectifs [1,3 et 1,6 pour les deux premiers, 0,7 et 1,3 [2] pour les seconds] sont plus rapprochés, d'autre part, parce que la fonction *aza* du composé (II *a*) est moins basique que celle de la diéthylène triamine [pK_3 respectivement 3,0 et 4,3 [2]]; elle se rapproche donc davantage d'un chaînon carboné $—CH_2—$.

pourquoi il n'existe aucune différence entre les ΔpK des 1.2-diméthyléthylènediamines *méso* (I *e*) et *racémique* (I *f*). Ces exemples montrent donc bien que le ΔpK des diamines diastéréoisomères (⁷) est déterminé par la loi de Bjerrum (¹); en effet, aussi bien la présence de radicaux substituants que leur position relative dans l'espace n'influence considérablement le ΔpK que dans la mesure où ces radicaux modifient la distance qui sépare les deux fonctions. Il s'ensuit que la comparaison des ΔpK de différentes diamines ayant des fonctions amines de même nature peut servir en première approximation comme moyen de comparaison de la distance réelle qui sépare les deux fonctions dans ces composés. Or, une telle comparaison peut être d'une grande utilité dans la détermination des relations existant entre la structure et l'activité pharmacologique de certains composés diaminés, d'une part parce que la distance entre les fonctions peut être l'un des facteurs responsables de l'activité pharmacologique envisagée, d'autre part parce que la comparaison des distances interatomiques dans différentes molécules peut confirmer ou infirmer l'existence de certaines analogies structurales (par exemple cycles potentiels) que les schémas atomiques ne permettent pas d'établir avec certitude.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des échangeurs d'ions sur la condensation du benzaldéhyde avec les aldéhydes aliphatiques.* Note de M. **Georges Durr**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans cette Note, l'auteur étudie en parallèle l'action des échangeurs d'anions et de cations sur la condensation du benzaldéhyde avec les aldéhydes aliphatiques et constate que les échangeurs d'anions catalysent surtout la condensation des aldéhydes aliphatiques sur eux-mêmes, tandis que les échangeurs de cations catalysent à la fois les deux genres de condensations.

Comme suite aux études précédemment parues sur les aldéhydes aliphatiques [1] nous avons étendu nos recherches à la condensation du benzaldéhyde.

I *Benzaldéhyde et n-butanal.*

Les possibilités de réaction sont les suivantes :

Crotonisation du *n*-butanal sur lui-même pour donner l'éthyl-2-hexène-2-al

$$2CH_3-(CH_2)_2-CHO \rightarrow \left(CH_3-(CH_2)_2-CH{=}C\begin{matrix}\diagup CHO \\ \diagdown C_2H_5\end{matrix}\right) + H_2O$$

(⁷) On peut rapprocher cette constatation de celle de Bode et Paterson, *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, 71 B, 1938, p. 871.

(¹) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1038 et p. 1314.

Crotonisation du *n*-butanal avec le benzaldéhyde pour donner l'aldéhyde éthyl-cinnamique

$$C_6H_5-CHO+CH_3-(CH_2)_2-CHO \rightarrow \left(C_6H_5-CH=C\begin{matrix}\diagup CHO \\ \diagdown C_2H_5\end{matrix}\right)+H_2O$$

De plus nous avons remarqué la formation d'une petite quantité d'acide benzoïque; nous avons vérifié que cet acide ne provient pas d'une réaction de Cannizaro catalysée par l'échangeur

$$2\ C_6H_5-CHO+H_2O \rightarrow C_6H_5-COOH+C_6H_5-CH_2OH$$

car il ne nous a pas été possible de mettre en évidence la formation d'alcool benzylique.

Dans une première série d'expériences, nous avons fait réagir *l'échangeur de cations* Amberlite IR-120 (résine sulfonée) sur un mélange de *n*-butanal et de benzaldéhyde. Il se forme surtout de l'éthyl-2-héxène-2-al et de l'acide benzoïque; le benzaldéhyde n'est pas entré en réaction. Nous avons alors modifié le dispositif expérimental en introduisant le *n*-butanal goutte à goutte dans le mélange échangeur + benzaldéhyde chauffé à température convenable (135-140° C).

Par distillation fractionnée on recueille très peu de butanal résiduel, puis un mélange passant entre 165 et 185° qui, traité de nouveau avec soin, nous a permis de séparer de l'éthyl-2-hexène-2-al (172-174°) et le benzaldéhyde résiduel.

Le reste est fractionné sous un vide de 5 mm et donne une huile jaune qui est l'aldéhyde éthyl-cinnamique $\left(C_6H_5-CH=C\begin{matrix}\diagup CHO \\ \diagdown C_2H_5\end{matrix}\right)$.

Cette huile laisse déposer un précipité blanc pâteux soluble dans une solution de carbonate de Na; un traitement par un acide minéral fort le reprécipite de la solution aqueuse, ce qui permet de l'identifier : c'est l'acide benzoïque.

Résultats obtenus à partir de 100 g de butanal, 100 g de benzaldéhyde et 10 g de IRC-120 :

Éthyl-2-hexène-2-al .... 30 g

É 172-174°; n_D^{20} 1,468.

Aldéhyde éthyl-cinnamique .... 25 g

$É_5$ 125-127°; n_D^{20} 1,578.

Les mêmes essais ont été repris avec *un échangeur d'anions* (Amberlite IR-4 B, échangeur aminé). Dans ce cas il se forme une quantité beaucoup plus abondante d'éthyl-2-hexène-2-al et très peu d'aldéhyde éthyl-cinnamique.

100 g de butanal, 100 g de benzaldéhyde et 10 g de IR-4 B, traité dans les mêmes conditions que précédemment, ont donné :

Éthyl-2-hexène-2-al .... 48 g
Aldéhyde éthyl-cinnamique .... 8 g

2. *Benzaldéhyde et n-heptanal* (*œnanthol*). — Par analogie avec le cas précédent, les deux réactions principales possibles sont : la formation d'œnanthylidène-œnanthol et celle de l'aldéhyde α amyl-cinnamique

$$\left(C_6H_5-CH=C\begin{matrix}\diagup CHO\\ \diagdown C_5H_{11}\end{matrix}\right),$$

il y a également formation d'acide benzoïque comme réaction secondaire.

Avec l'*échangeur de cations* IRC-120 on obtient un mélange d'œnanthylidène-œnanthol et d'aldéhyde α amyl-cinnamique.

100 g d'œnanthol, 100 g de benzaldéhyde et 10 g de IRC-120 ont donné :

Œnanthylidène-œnanthol...........................	25 g
Aldéhyde α amyl-cinnamique........................	26 g

L'échangeur d'anions IR-4 B dans les mêmes conditions a donné surtout de l'œnanthylidène-œnanthol avec très peu d'aldéhyde α amyl-cinnamique :

Œnanthylidène-œnanthol...........................	45 g
É 279-280°; n_D^{20} 1,462	
Aldéhyde α amyl-cinnamique........................	5 g
$É_2$ 138-140°; n_D^{20} 1,539	

L'indice de l'aldéhyde α amyl-cinnamique pur est n_D^{20} 1,552, ce qui montre que, malgré plusieurs distillations fractionnées successives, nous n'avons pu réaliser une séparation parfaite des deux constituants du mélange.

Conclusion. — Les échangeurs d'anions sont en général de bons catalyseurs de condensation pour les aldéhydes aliphatiques; ils ne catalysent que très difficilement la condensation des aldéhydes aliphatiques avec le benzaldéhyde.

Les échangeurs de cations forts (sulfonés) catalysent facilement les deux genres de condensations.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Coloration des hydrocarbures à noyaux benzéniques condensés.* Note de MM. **Ernest Cerutti** et **Joseph Martinet**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Il est possible de trouver certaines règles, que nous présenterons comme empiriques, permettant de rendre compte de la coloration des hydrocarbures à noyaux benzéniques condensés.

Première règle. — De deux carbures isomères c'est celui auquel on peut attribuer le plus grand nombre K de formes de Kékulé qui absorbe les radiations de longueur d'onde les plus faibles. Ainsi, on peut placer les doubles liaisons de quatre manières différentes dans l'anthracène et de cinq dans le phénanthrène. Alors que l'anthracène absorbe à 3 700 Å, le phénanthrène ne le fait qu'à 3 400 Å.

Pour illustrer cette règle, nous pourrons citer la série des hydrocarbures isomères à cinq noyaux accolés en $C_{22}H_{14}$.

Pentacène.	K.	Couleur.	λ.	Solvant.
Pentacène	6	bleu violet	5 800 Å	pyridine
Benzo-1.2 naphtacène	9	jaune d'or	4 525	benzène
Naphto-2'.3'-1.2 anthracène	10	jaune verdâtre	4 230	benzène
Naphto-2'.1'-1.2 anthracène	11	jaune verdâtre	3 900	benzène
Naphto-1'.2'-1.2 anthracène	11	jaunâtre	–	–
Dibenzo-1.2-7.8 anthracène	12	jaune verdâtre	3 510	benzène
Dibenzo-1.2-5.6 anthracène	12	incolore	3 510	benzène
Dibenzo-1.2-3.4 anthracène	13	incolore	3 440	benzène
Dibenzo-1.2-5.6 phénanthrène	13	incolore	–	–
Dibenzo-3.4-5.6 phénanthrène	13	incolore	–	–
Picène	13	incolore	3 750	–
Tribenzo-naphtalène	14	incolore	–	–

On retrouverait la même loi lorsque les noyaux, au lieu d'être simplement accolés, sont insérés les uns dans les autres.

Deuxième règle. — De deux hydrocarbures possédant le même nombre de noyaux aromatiques (et le même nombre de formes de Kékulè pour tenir compte de la première règle) c'est celui qui renferme le plus de doubles liaisons qui est le plus profondément coloré.

Si, à un carbure aromatique, on accole par un côté un nouveau noyau benzénique, on introduit deux doubles liaisons. Mais si on insère le nouveau noyau dans un angle rentrant du carbure initial, on apporte seulement 1,5 doubles liaisons, c'est-à-dire trois doubles liaisons pour deux noyaux ajoutés. On ne peut naturellement jamais introduire un seul noyau dans cette position. Le pyrène, par exemple, bien que renfermant quatre noyaux, contient une double liaison de moins que le benzo-1.2 anthracène ou le naphtacène. On augmente encore moins le nombre des doubles liaisons si on ferme un noyau possédant déjà trois côtés dans le carbure initial. L'introduction de ce noyau n'apportera qu'une seule double liaison. Il en est ainsi par exemple quand on passe du phénanthrène au pyrène.

Ces modes d'annelation doivent être de moins en moins favorables à la coloration. Dans le tableau suivant nous considérerons des hydrocarbures possédant le même nombre de noyaux et le même nombre de formes de Kékulè mais des modes d'annelation différents.

Benzo-1.2 naphtacène	9	jaune d'or	4 525 Å	benzène
Benzo-3.4 pyrène	9	jaune pâle	4 070	benzène
Dibenzo-1.2-8.9 pentacène	20	rouge	5 230	benzène
Coronène	20	jaune	4 280	alcool

Ces règles, qui peuvent se vérifier expérimentalement sur bien d'autres exemples, paraissent théoriquement assez naturelles. Plus la résonance électro-

nique est importante pour une molécule, plus les atomes se trouvent resserrés, plus leurs liaisons sont fortes et moins les électrons sont libres pour donner des formes excitées, formes auxquelles on attribue la coloration. Si l'on veut calculer grossièrement la valeur de l'énergie de résonance, on peut appliquer une règle simple mais approchée utilisée par Pauling. De deux isomères c'est celui qui possède le plus grand nombre de formes de Kékulè qui a la résonance la plus forte. Or, c'est justement celui qui, dans la série qui nous occupe, absorbe le plus loin de l'extrémité rouge du spectre. D'autre part, les formes excitées doivent être d'autant plus faciles à obtenir que les électrons π sont plus nombreux, c'est-à-dire que le nombre des doubles liaisons est plus grand, cela par rapport au nombre de noyaux. C'est justement ce qu'exprime la seconde règle.

Parmi presque cent hydrocarbures examinés, nous n'avons constaté qu'une anomalie sérieuse, celle des deux dibenzo-coronènes qui diffèrent par l'insertion, dans la formule du coronène, de deux noyaux benzéniques dans deux angles rentrant, soit diamétralement opposés, soit voisins. Le premier est rouge et possède 20 formes de Kékulè alors que le second est également rouge mais en possède 30. La couleur du premier de ces isomères paraît anormale si on la compare à l'ensemble des hydrocarbures : n'ayant que 20 formes il devrait être plus profondément coloré.

D'autres facteurs interviennent certainement pour influencer la couleur des hydrocarbures. On pourrait penser tout d'abord à l'influence de la longueur de l'oscillateur ou à celle du nombre des voies de passage pour les électrons. Le picène est plus allongé que le dibenzo-1.2-3.4 anthracène, sa bande est à 3 750 Å au lieu de 3 440 Å, le nombre des formes de Kékulè étant de 13 pour l'un et l'autre de ces hydrocarbures. En ce qui concerne le nombre des voies de passage pour les électrons, on pourrait remarquer que le dibenzo-1.2-11.12 pérylène et le mésonaphtodianthrène, qui ont chacun 16 formes de Kékulè sont, le premier violet rouge, le second bleu foncé.

Toutefois, pour ces deux dernières influences, qui ne sont peut-être pas les seules à considérer, les exemples sont rares, généralement peu significatifs et les exceptions assez fréquentes.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse dans la série des dérivés du thioanisole.* Note de Mlle **Vo-Thi Tri-Tuc** et M. **Nguyèn-Hoán**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Les auteurs décrivent la synthèse de quelques dérivés du thioanisole en vue d'études pharmacodynamiques.

Dans le but de rechercher des substances pouvant éventuellement présenter un pouvoir inhibiteur vis-à-vis des secrétions gonadotrope et thyréotrope de

l'hypophyse, nous avons fait la synthèse des analogues à la fois soufrés et chlorés de l'hexanœstrol et de l'$\alpha.\beta.\beta$-triphényléthylène.

L'éther méthylique du chloro-2 thiophénol [1] donne avec le chlorure de benzoyle la méthylmercapto-4 chloro-3 benzophénone (I), $É_{18}$ 252°; F 102°.

$CH_3S-C_6H_3(Cl)-CO-C_6H_5$ (I)

$CH_3S-C_6H_3(Cl)-CO-R$ (II) { II_a : $R = C_2H_5$; II_b : $R = CH_3$; II_c : $R = CH_2Br$ }

L'action du chlorure de benzylmagnésium sur (I) conduit au β-(méthylmercapto-4 chloro-3) phényl $\alpha.\beta$-diphényléthylène (III_a), $É_{18} = 275$-285°; F 98°. La bromuration de III_a, conduit à l'α-bromo β-(méthylmercapto-4 chloro-3) phényl $\alpha.\beta$-diphényléthyléne (III_b) F. 116°.

$CH_3S-C_6H_3(Cl)-C(C_6H_5)=C(R)-C_6H_5$ (III) { (III a), R = H, ; (III b), R = Br. }

Avec le chlorure de propionyle, le chloro-2 thioanisole donne la méthylmercapto-4 chloro-3 propiophénone (II *a*) $É_{18}$ 201°, F 82°. Cette cétone a pu être réduite par l'isopropylate d'Al en (α-hydroxypropyl)-4 chloro-2 thioanisole (IV) qui déshydraté, se transforme en propényl-4 chloro-2 thioanisole [(V), $É_{15}$ 160°, n^{19} 1,5939]. L'action de ClH sur (V) conduit à l'(α-chloropropyl)-4 chloro-2 thioanisole (VI). Le Fe réduit par l'hydrogène réagit sur deux molécules de (VI) en milieu aqueux à 80° [2] fournit le 3.4 *bis*-(méthylmercapto-4′ chloro-3′ phényl) hexane (VIII), $É_{18}$ 260-280°. Une partie du distillat cristallise

$CH_3S-C_6H_3(Cl)-CHOH-CH_2-CH_3$ (IV) $\xrightarrow{OH_2}$ $CH_3-CH=CH-C_6H_3(Cl)-SCH_3$ (V)

(V) $\xrightarrow{ClH}$ $[CH_3-CH_2-CHCl-C_6H_3(Cl)-SCH_3]_2$ (VI)

(VI) $\xrightarrow[\text{Eau à 80°}]{Fe}$ $CH_3S-C_6H_3(Cl)-CH(C_2H_5)-CH(C_2H_5)-C_6H_3(Cl)-SCH_3$ (VII)

de l'éthanol en cristaux incolores, F 159°. C'est la forme *méso* de (VII). Une deuxième partie cristallise de l'éthanol en microcristaux incolores, F 94°, C'est un mélange des deux diastéréoisomères.

Le chloro-2 thioanisole donne avec le chlorure d'acétyle la méthylmercapto-4 chloro-3 acétophénone (II *b*), $É_{18}$ 190-192°; F 51°, que le Br peut transformer en dérivé ω-bromé (II *c*), F 86°.

---

(1) Daccomo, *J.* 1891, p. 1377.

(2) Ng Hoán et Buu-Hoï, *J. org. Chem.*, 14, 1949, p. 1023.

L'ω-bromométhylmercapto-4 chloro-3 acétophénone traité par l'amino-2 pyridine ([3]) conduit au (méthylmercapto-4′ chloro-3′ phényl)-2 pyrimidazole (VIII), F 179°.

(VIII) (IX)

(X)

Ce même dérivé ω-bromé, traité par l'α-picoline ([4]), conduit à la (méthylmercapto-4′ chloro-3′ phényl)-2 pyrrocoline (IX), F 194°. La phénylhydrazone de (II*a*) cyclisée par ClH ([5]) engendre le (méthylmercapto-4′ chloro-3′ phényl)-2 méthyl-3 indole (X), F 158°.

Notons aussi que les différents aldéhydes forment avec (II*b*) des chalcones bien cristallisées : Benzal (méthylmercapto-4 chloro-3) acétophénone $C_{16}H_{13}ClOS$, (XI), F 120°; *p*-anisal $C_{17}H_{15}ClO_2S$, (XII), F 101°; diméthoxy-3.4 benzal $C_{18}H_{17}ClO_3S$, (XIII), F 133°; pipéronal $C_{17}H_{13}ClO_3S$, (XIV), F 173°; *p*-diméthylaminobenzal $C_{18}H_{18}ClNOS$, (XV), F 114°; α-thénal $C_{14}H_{11}ClOS_2$ (XVI), F 124°; α-(chloro-5) thénal $C_{14}H_{10}Cl_2OS_2$, (XVII), F 85°.

Enfin, opposées à l'isatine, à la méthyl-5 isatine, à la chloro-5 isatine et à la bromo-5 isatine en présence de KOH, (II*a*) et (II*b*) donnent les acides cinchoniniques suivants : (XVIII)

(XVIII) $\xrightarrow{-CO_2}$ (XIX)

(XVIII*a*) R = H, R′ = H ; $C_{17}H_{12}O_2ClNS$; F 264°. (XVIII*b*) R = CH_3, R′ = H : $C_{18}H_{14}O_2ClNS$; F 254°. (XVIII*c*) R = Cl, R′ = H : $C_{17}H_{11}O_2Cl_2NS$; F 215°. (XVIII*d*) R = Br, R′ = H : $C_{17}H_{11}O_2BrClNS$; F 254°. (XVIII*e*) R = H, R′ = CH_3 : $C_{18}H_{14}O_2ClNS$; F 301°. (XVIII*f*) R = Cl, R′ = CH_3 : $C_{18}H_{13}O_2Cl_2NS$; F > 320°. (XVIII*g*) R = Br, R′ = CH_3 : $C_{18}H_{13}O_2BrClNS$; F > 320°.

La pyrolyse de ces acides fournit les quinoléines correspondantes : (XIX).

(XIX*a*) R = H, R′ = H : $C_{16}H_{12}ClNS$; F 102°. (XIX*b*) R = CH_3, R′ = H : $C_{17}H_{14}ClNS$; F 116°. (XIX*c*) R Cl, R′ = H : $C_{16}H_{11}Cl_2NS$; F 124°. (XIX*d*) R = Br, R′ = H : $C_{16}H_{11}BrClNS$; F 145°. (XIX*e*) R = H, R′ = CH_3 : $C_{17}H_{14}ClNS$; F 84°. (XIX*f*) R = Cl, R′ = CH_3 : $C_{17}H_{13}Cl_2NS$; F 135°. (XIX*g*) R = Br, R′ = CH_3 : $C_{17}H_{13}BrClNS$; F 182°

([3]) Tschitschibabine, *Ber.*, 60, 1927, p. 1607.

([4]) Tschitschibabine, *Ber.*, 58, 1925, p. 1704. Tschitschibabine et Plaschenkowa, *Ber.*, 64, 1931, p. 2842.

([5]) *Voir* H. Meyer, *Synthese der Kohlenstoffverbindungen*, II, Wien, 1940, p. 499.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'acide periodique sur les composés organiques : cas singulier de l'acide glycolique.* Note de MM. **Paul Fleury, Jean Courtois, Roland Perlès** et Mme **Léa Le Dizet**, présentée par M. Maurice Javillier.

L'étude systématique de l'action de l'acide periodique sur l'acide glycolique en milieu acide, à l'obscurité, entre 0 et 100°, qui conduit exclusivement à l'aldéhyde formique, à l'acide formique et au gaz carbonique, révèle des variations très complexes dans les proportions relatives de ces trois corps, qui peuvent s'expliquer par l'intervention simultanée d'au moins trois réactions différentes.

L'intérêt suscité par l'acide periodique (PI) en analyse organique résulte principalement du fait que son activité ne se manifesterait que par une réaction *unique* qui fondamentalement consiste en une rupture oxydative de la liaison carbonée, lorsque certaines fonctions sont supportées par 2 carbones voisins.

Nous avons été amenés à étudier de près l'action de ce réactif sur l'acide glycolique (AG) car, de ce point de vue, elle nous a paru présenter des caractères anormaux.

Cette étude avait déjà été commencée dans notre laboratoire par Mme Fiévet-Guinard [1] et nous avons pu confirmer, tout au moins qualitativement, la plupart de ses résultats.

La réaction est caractérisée par sa lenteur (l'oxydation totale à 15-18° par un excès de PI demande plusieurs mois). Elle est extrêmement sensible à la température. De plus, même en milieu acide (pH 1,5 à 2,0) elle se montre également sensible à la lumière. Aussi, chaque série d'expériences en fonction du temps a-t-elle été maintenue à une température constante et à l'obscurité.

Au point de vue qualitatif, les produits de la réaction, dans nos conditions opératoires, sont exclusivement l'aldéhyde formique, l'acide formique et le gaz carbonique, quelle que soit la température à laquelle on opère (depuis 3 à 5° jusqu'à 100°). Par contre, la proportion relative de ces composés varie très nettement selon la température à laquelle est conduite l'oxydation, l'aldéhyde formique étant d'autant plus abondant que celle-là est plus élevée et la proportion de l'acide formique variant assez sensiblement en sens inverse. Comme, pour diverses raisons, il nous paraît impossible d'attribuer cette particularité remarquable à une oxydation du méthanal en acide formique, nous sommes amenés à admettre que nos résultats expérimentaux proviennent de la superposition de deux réactions, l'une normale (Réaction 1), c'est-à-dire telle qu'elle peut être prévue par les schémas proposés par deux d'entre nous précé-

---

(1) *Thèse Doct. Univ.* (*Pharm.*), Paris, 1945.

demment ([2]), l'autre traduisant une suroxydation en faisant intervenir non plus une seule mais deux molécules de PI (Réaction 2).

Réaction 1 :

$$CH_2OH-COOH + O = HCOH + CO_2 + H_2O;$$

Réaction 2 :

$$CH_2OH-COOH + 2O = HCOOH + CO_2 + H_2O.$$

Pour contrôler l'hypothèse précédente, nous avons comparé la consommation globale de PI observée directement dans nos expériences à celle qu'il est possible de calculer à partir des quantités de PI théoriquement nécessaires pour justifier la formation des quantités de méthanal et d'acide formique trouvées dans ces mêmes expériences. Ce calcul admet que la molécule de méthanal exige, selon la réaction 1, la consommation d'une molécule de PI, tandis que celle d'acide formique demande, selon la réaction 2, deux molécules de PI. Cette comparaison nous a révélé un fait inattendu : pour tous les cas, dans la phase du début de l'oxydation, la réaction consomme *moins* de PI que ne le font prévoir les quantités de méthanal et d'acide formique produites réellement.

Nous avons alors émis l'hypothèse de l'intervention d'une troisième réaction qui, tout en donnant de l'acide formique, ne consommerait qu'une molécule de PI :

Réaction 3 :

$$CH_2OH-COOH + O = 2\,HCOOH.$$

Nous avons alors calculé la consommation théorique de PI en admettant que l'acide formique pourrait être produit par ce mécanisme qui, pour une molécule d'acide formique, n'exige qu'une demi-molécule de PI. Nous avons constaté alors que les valeurs ainsi calculées étaient *inférieures* aux valeurs expérimentales et que ces dernières venaient *s'intercaler entre les deux valeurs calculées*, comme si la réaction 3 intervenait pour une part dans la formation de l'acide formique.

Pour étayer cette interprétation, on a vérifié deux des conséquences de l'intervention de la réaction 3. La comparaison de la réaction 3 avec les deux autres montre que seule celle-là doit provoquer une augmentation d'acidité (la molécule d'AG disparue est remplacée par deux molécules d'acide formique), tandis que (on ne tient pas compte de CO_2 qui peut être facilement éliminé), la réaction 2 a lieu sans changement d'acidité, puisque AG consommé est remplacé molécule à molécule par l'acide formique. Quant à la réaction 1, elle se manifeste par une diminution d'acidité puisque AG est remplacé par le méthanal avec élimination de CO_2.

([2]) P. Fleury et J. Courtois, in *Mécanisme de l'Oxydation*, 8e Conseil de Chimie Solvay, Bruxelles, 1951.

Si on se livre à une comparaison analogue en ce qui concerne la formation de CO_2, on voit que, seule également, la réaction 3 a lieu sans dégagement de CO_2 ; dans les deux autres, le carboxyle de AG est générateur de ce gaz.

Les valeurs expérimentales trouvées, aussi bien pour les variations d'acidité que pour la formation de CO_2, ont été comparées avec celles que l'on peut calculer en admettant l'intervention, pour l'acide formique, soit de la réaction 2, soit de la réaction 3. Nous avons constaté alors que ces valeurs expérimentales venaient se placer *entre les deux valeurs calculées*, dans les cas précisément où la consommation de PI elle-même venait se placer aussi entre les deux valeurs respectivement calculées à partir de chacune des deux hypothèses (réaction 1 + réaction 2 et réaction 1 + réaction 3).

On est donc conduit à admettre que AG peut être attaqué simultanément selon, au moins, trois réaction différentes; mais il est important de noter que, dans chacune d'elles, on retrouve le mode d'attaque caractéristique de PI se manifestant par la rupture de la liaison carbone-carbone.

Le détail des expériences et les justifications expérimentales seront publiées dans un autre recueil, ainsi que des considérations théoriques sur le mécanisme possible de ces réactions.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Sur une structure complexe des taches de Laue de cristaux épais.* Note (*) de MM. **Jacques Despujols** et **Pierre Lucasson**, présentée par M. Maurice de Broglie.

Dès 1913, M. de Broglie signalait que certains diagrammes de Laue étaient formés de taches striées. Pour les diagrammes par transmission, les seuls dont nous nous occuperons ici, divers auteurs ont montré que les deux composantes extrêmes *a* et *b* des taches provenaient des perturbations superficielles des faces d'entrée et de sortie du rayonnement X dans le cristal. Une troisième composante, intermédiaire, serait due, d'après Murdock, au fait que le faisceau X subit à l'intérieur du cristal une série de réflexions totales qui concentre toute l'énergie dans une bande étroite voisine d'une direction parallèle au plan réflecteur (*fig.* 1). Les expériences de Borrmann confirment cette hypothèse (1).

A l'aide d'un tube à rayons X à foyer fin dû à M. Poittevin (2), nous avons obtenu des diagrammes de cristaux de quartz épais de 3 à 12 mm. La surface d'impact du faisceau de rayons X sur le cristal avait la forme

---

(*) Séance du 19 octobre 1953.

(1) On trouvera la bibliographie complète de la question dans la thèse de J. Barraud (*Bull. Soc. Minér.*, 74, 1951, p. 223) et dans un article de M. von Laue (*Acta Cryst.*, 5, 1952, p. 619).

(2) *J. Phys. Rad.*, 8, 1947, p. 102.

approximative d'une ellipse ayant pour axes 0,2 et 0,5 mm. Le nombre de stries varie d'une tache à l'autre; il est de 2 ou 3 pour les cristaux les plus minces et peut aller jusqu'à 8 à 10 pour les plus épais (*fig.* 2). Les

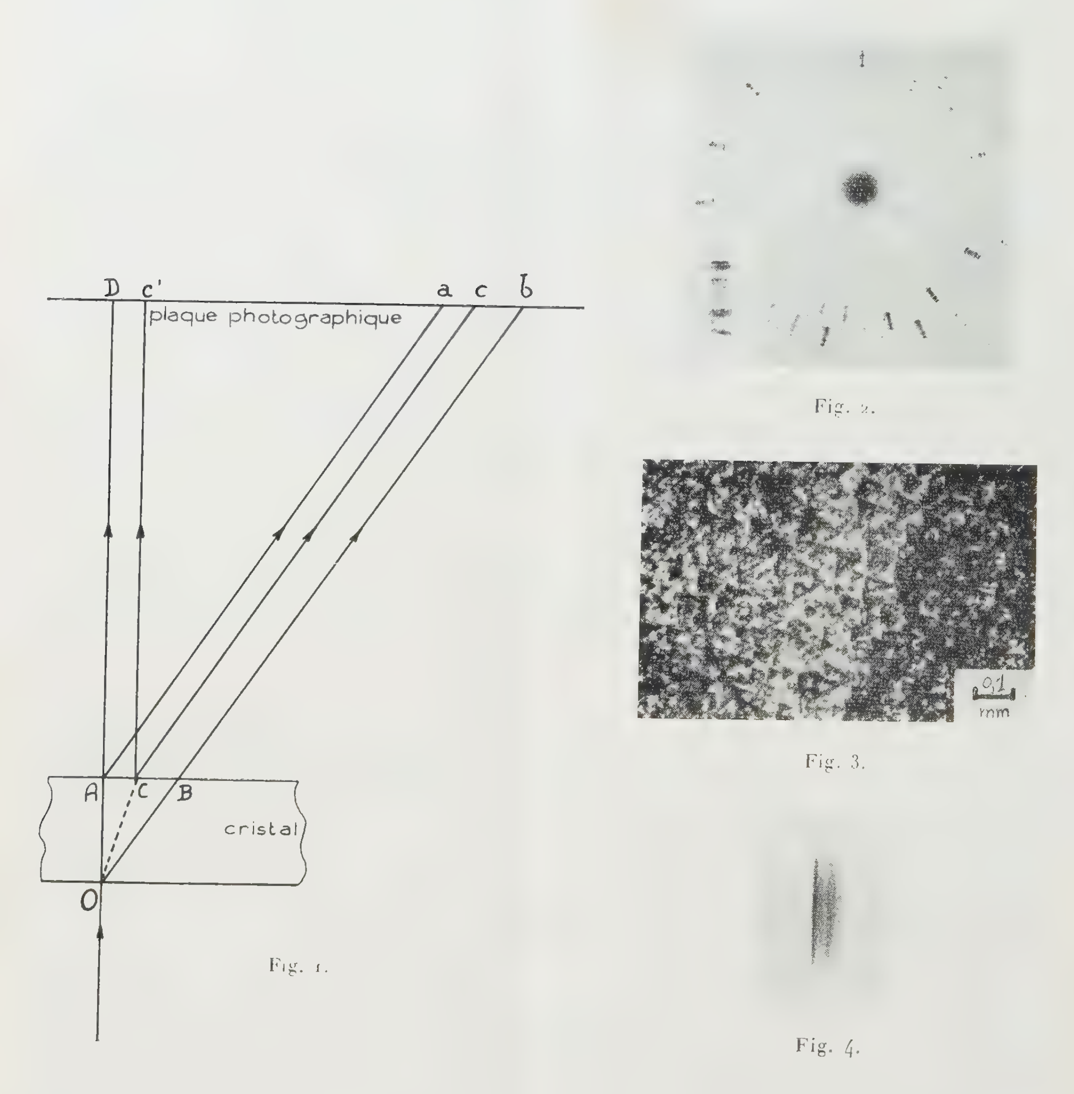


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

portions de quartz irradiées ne présentaient ni mâcles, ni inclusions, ni vacuoles, qui auraient évidemment donné aux taches cet aspect. Deux faits pourraient alors expliquer ce phénomène :

1° L'existence de faibles désorientations de certaines parties du cristal.

2° Une variation du pouvoir réflecteur d'un point à un autre du cristal.

Nous avons pu voir que, quand la tache d'impact du faisceau X se déplace sur le cristal, les composantes des taches de Laue se modifient de manière imprévisible.

Nous avons ensuite étudié ces cristaux par deux autres méthodes, particulièrement sensibles aux phénomènes de désorientations réticulaires :

1° La réflexion d'une raie fine, monochromatique, sur un plan réticulaire choisi (montage de H. Lambot à Liége) [3].

2° Les diagrammes de Guinier et Tennevin, employant un faisceau polychromatique, proches et focalisés, qui n'avaient été utilisés jusqu'ici que pour l'étude de cristaux minces.

L'application de ces deux méthodes d'études aux rayons X montre qu'il ne s'agit pas de désorientations réticulaires, car chaque élément de la tache de réflexion se trouve toujours à l'intérieur du contour géométrique que l'on peut lui prévoir.

Nous avons tenté de relier ces phénomènes à certains autres que nous avons observés sur ces cristaux :

L'attaque fluorhydrique d'un cristal de quartz donne à la surface un aspect moiré, légèrement strié. L'examen microscopique révèle l'existence de bandes, de largeur variable, couvertes de figures de corrosion. Les dimensions de ces figures, à peu près constantes sur chaque bande, changent de façon brusque d'une bande à l'autre (*fig.* 3).

Sous l'action de rayonnement X ou de bombardement par électrons, les cristaux de quartz noircissent plus ou moins rapidement. Leur surface présente alors des bandes d'égal noircissement, qui s'étendent en profondeur dans le cas du rayonnement X. Ces régions, quand elles coïncident avec les bandes d'attaque fluorhydrique, ce qui arrive le plus souvent, sont limitées par des plans importants : faces du prisme hexagonal ou de la pyramide. L'aspect est parfois compliqué par l'entrée en scène de deux ou de plusieurs systèmes de plans.

Nous avons disposé un cristal ne donnant lieu qu'à un seul système de « bandes », de telle sorte que celles-ci soient verticales, sur un montage de Laue focalisé (le plan de réflexion est ici horizontal); la tache obtenue est striée verticalement (*fig.* 4). Peut-on en conclure à la correspondance de ces « bandes » avec les zones d'égal pouvoir réflecteur et parler de régions plus ou moins parfaites du cristal ? Il est possible que la réalité soit beaucoup plus compliquée encore. Des études sont en cours sur des cristaux de quartz synthétiques, dont la genèse est en principe parfaitement connue, et qui présentent également ce phénomène de complexité de taches de Laue.

Signalons pour terminer que certains auteurs [4] ont trouvé dans des cristaux de quartz et de calcite une sous-structure analogue.

---

(3) H. Lambot et L. Wassamillet, *Rev. Métall.*, 1952, p. 408.

(4) G. L. Rogosa et G. Schwarz, *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 351.

GÉOLOGIE. — *Le Précambrien III du Sarho.* Note de M. **Jean Hindermeyer**, présentée par M. Paul Fallot.

Le Précambrien III du Sarho comprend : 1° *Une série inférieure :* microdiorites, granites, microgranites et coulées rhyolitiques associées souvent plissées, dykes acides Est Nord Est-Ouest Sud-Ouest (Discordance); 2° *Une série supérieure* : dykes subméridiens et coulées rhyolitiques et andésitiques, tufs et conglomérats; monoclinale, mais cassée par des failles, amorties au cours des dépôts.

Le Précambrien III du Sarho est constitué d'un ensemble volcanique et détritique, discordant sur les restes de la chaîne du Précambrien II [formée de schistes peu métamorphiques, granites et diorites post-tectoniques ([1])]; il est recouvert, en discordance plus ou moins marquée, par le Géorgien marin.

Aux coulées rhyolitiques de la base du Précambrien III est associée une venue granitique alcaline, dont j'ai signalé récemment l'existence entre la Tarhia du Dra à l'Ouest, et le Bou Gafer à l'Est (en collaboration avec E. Fauvelet pour la région de Tagmout) ([2]).

La suite de mes levers géologiques sur le flanc nord du Sarho central (feuille Dadès) montre l'importante extension de ces massifs granitiques tardifs, et l'existence d'un complexe de microdiorites quartziques qui se place aussi à la base du Précambrien III.

On est ainsi conduit à distinguer dans le Précambrien III du Sarho :

1° *Une série inférieure :* microdiorites quartziques et dacites, granites alcalins et leur cortège de microgranites, coulées et dykes rhyolitiques. Les laves y sont souvent assez fortement plissées (Tarhia du Dra-Tagmout). Elle n'affleure pratiquement qu'au flanc nord de la chaîne.

2° *Une série supérieure :* coulées et dykes rhyolitiques et andésitiques, tufs et brèches volcaniques, grès, pélites et conglomérats. Monoclinale, à pendage général 5 à 10° Sud, discordante sur la série inférieure, elle s'étend surtout au flanc sud du Sarho.

1. *La série inférieure.* — Outre les différents massifs de granites tardifs, et les coulées rhyolitiques associées, déjà cités précédemment ([2]), la série inférieure correspond dans le Sarho central à :

a. La région s'étendant, à partir de la ligne de crête J. n'Ifrachene-Isk n'Dakline-Isk n'Allah, jusqu'à la bordure nord du Sarho sur environ 20 km d'Est en Ouest et 15 km du Nord au Sud. Elle est formée du granite rose alcalin habituel, à grain plus ou moins fin, qui se digite en massifs allongés Nord Est-Sud Ouest à Est Nord Est-Ouest Sud Ouest,

---

([1]) J. Hindermeyer, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 921.

([2]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2626.

enveloppés de microgranites (souvent à micropegmatite) et de rhyolites. Un bel exemple de ces « carapaces » microgranitiques et rhyolitiques successives apparaît à 10 km au Sud-Est de Bou Maln du Dadès. Ces granites tardifs ne donnent pas de métamorphisme de contact dans les schistes du Précambrien II.

b. Le massif du J. Bourbarouk *s. l*, s'allongeant sur 15 km Nord Ouest-Sud Est depuis le Sud-Ouest d'Imiter, est constitué d'une microdiorite quartzique (andésine-oligoclase très séricitisé, quartz en phénocristaux à bords corrodés, biotite chloritisée et augite rares; pâte holocristalline). Il présente localement sur ses bordures des zones effusives : dacites de même composition que la microdiorite, mais à pâte fluidale.

A l'Ouest, ce massif microdioritique recoupe perpendiculairement les schistes du Précambrien II, orientés Nord Est-Sud Ouest dont il renferme des enclaves. A l'Est (Oued Ikkis) des dacites de sa bordure recoupent les granodiorites du Précambrien II. Au Sud et au Nord, il est traversé par un complexe de granites, microgranites et rhyolites appartenant également à la série inférieure. Ces *microdiorites* et *dacites* se placeraient donc, au moins dans le Sarho central, à la *base de la série inférieure* du Précambrien III.

c. Un puissant faisceau Est Nord Est-Ouest Sud Ouest de dykes rhyolitiques et microgranitiques, qui part des microgranites encaissés dans les microdiorites du Sud du J. Bourbarouk *s. l.*, traverse vers l'Ouest les schistes (Tizi n'Talougout) et les granodiorites (Bou Chiff) du Précambrien II, et se perd dans les rhyolites enveloppant le flanc nord du granite tardif de l'Isk n'Allah.

2. *La série supérieure*. — *a*. Très complète sur le flanc sud du Sarho central, dont elle forme en partie la surface structurale, elle comprend de la base au sommet (puissance totale : 500 à 700 m), entre la ligne de crête au Nord, et les entablements du Géorgien au Sud :

1° Conglomérats à éléments de granodiorite du Précambrien II (5 à 15 m), puis complexe de coulées de rhyolites souvent fluidales (200 à 300 m) (J. Tasrerkist, J. Fengour, Zaker), alimentées dans la région d'Iknioun par des *dykes rhyolitiques et microgranitiques* Nord Nord Ouest-Sud Sud Est; coulées d'andésite du J. Moudou, alimentées par un faisceau serré de *dykes andésitiques sub-méridiens* entre le Tizi n'Taïfest et le P. C. Catroux (Ravinement).

2° Tuf rhyolitique du Tizi n'Tazazert; complexe de tufs et brèches volcaniques (70 à 90 m) où s'intercale au moins une coulée rhyolitique (10-15 m). (*Ravinement*).

3° Premier niveau de conglomérats à éléments volcaniques peu roulés, séparés en trois termes par de minces coulées d'une andésite bulleuse (100 à 150 m).

4° Coulée d'andésite bulleuse et pélites (40 m).

5° Coulée ryolitique supérieure à cavités myarolitiques remplies de quartz (10-15 m).

6° Coulée d'andésite bulleuse (5-10), pélites (10-15 m). (*Ravinement.*)

7° Deuxième niveau de conglomérats à éléments volcaniques (75-100 m), mieux calibrés et roulés à la partie supérieure.

Le conglomérat de base du Géorgien recouvre les conglomérats puis, vers l'Est, directement les termes inférieurs de la coupe précédente.

b. Dans le Sarho occidental, au flanc sud du graben de Tagmout, se retrouve la même coupe, avec des variations d'épaisseur : amenuisement des termes 1° et 7°, développement de la coulée rhyolitique supérieure 5°. L'immense champ de dykes acides sub-méridiens de la région de Bouskour aurait alimenté, dans cette zone ouest, les coulées rhyolitiques de la série supérieure.

Les termes inférieurs (1°, 2°, 3°) de cette série ont été cassés par des failles qui demeurèrent longtemps vivantes et s'amortirent graduellement lors du dépôt des termes supérieurs. Leurs directions dominantes sont d'une part sub-méridienne, d'autre part Est Nord Est-Ouest Sud Ouest, direction structurale privilégiée depuis le Précambrien II [1] et qui marque aussi les principaux accidents post-cambriens du Sarho.

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Différentes substances de croissance décelées dans l'extrait laiteux de graines de maïs et étudiées sur cultures* in vitro *de tissus de tubercules de Topinambour*. Note de MM. **Georges Netien** et **Gildas Beauchesne**, présentée par M. Maurice Javillier.

Poursuivant nos recherches sur les substances biologiquement actives présentes dans un extrait de graines de maïs immaturés [1], [2], [3] [4], à l'aide de cultures de tissus de tubercule de Topinambour, nous avons fait les constatations suivantes :

1. Thermostabilité. — Nos expériences confirment la présence dans l'extrait de maïs d'une substance active thermostable, mais nous obligent à introduire un correctif. Nous avons comparé l'action de l'extrait de maïs filtré sur bougie Chamberland et introduit dans des milieux de culture stérilisés à part : 1° à l'action de l'extrait stérilisé à 120° avec les milieux; 2° à celle de l'extrait ayant subi deux stérilisations successives à 120°, l'une seul, l'autre avec les milieux où il avait été introduit par la suite. Le tableau rassemble les résultats rapportés à 1000 mg de culture initiale.

L'activité de l'extrait ayant subi la double stérilisation n'est plus qu'à 43 % environ, de celle de l'extrait non stérilisé à l'autoclave. Cette diminution ne peut être attribuée à une libération massive d'auxines, qui atteindrait alors des concentrations inhibitrices pour la croissance des tissus cultivés.

---

(1) G. Netien, G. Beauchesne et Ch. Mentzer, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 92.

(2) G. Netien et G. Beauchesne, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1306.

(3) G. Beauchesne et G. Netien, *C. R. Soc. Biol.*, 146, 1952, p. 1342-1343.

(4) G. Netien et G. Beauchesne, *Congrès International de Biochimie*, 1952, résumé dans *Bull. Soc. Ch. Biol.*, 35, 1953, p. 177.

Témoins	Sans acide β-indolacétique 1 500		Avec acide β-indolacétique 3 700
Extrait de maïs à	Sur bougie.	Stérilisé avec les milieux.	Ayant subi deux stérilisations.
5 %	9 900	9 500	–
10 »	13 500	10 500	5 600–6 000
25 »	–	11 500	6 500–7 000

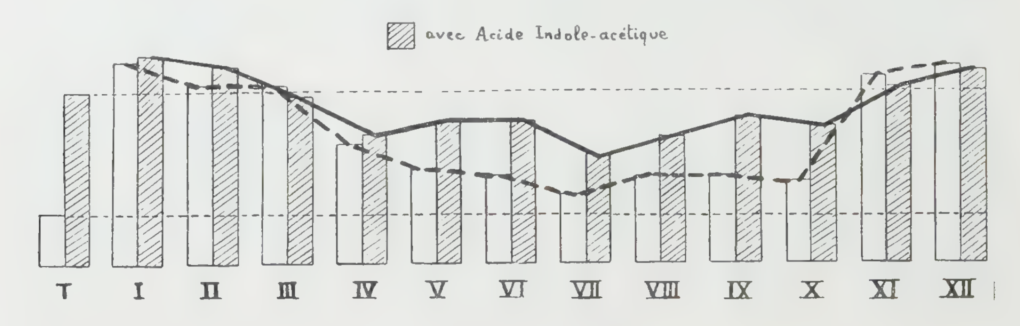
En effet, dans ce cas, si les autres substances actives n'étaient pas modifiées par la chaleur, le maximum d'activité devrait se déplacer vers les concentrations plus faibles, or il n'en est rien ! Ceci permet les hypothèses suivantes : dans l'extrait de maïs étudié 1° le (ou les) facteurs responsables de l'activité constatée par ailleurs, n'a (ou n'ont) qu'une thermostabilité relative ; 2° s'il y a plusieurs facteurs, l'un ou l'autre est détruit par la chaleur en totalité ou en partie ; 3° enfin, il pourrait y avoir libération d'une substance inhibitrice. Il y a une libération d'auxines ; toutefois, des dosages approximatifs de ces substances dans un extrait stérilisé deux fois à 120°, nous permettent d'affirmer qu'elles n'atteignent pas une concentration inhibitrice dans nos milieux, même à 25 %.

2. Mise en évidence de différents facteurs actifs. — A. *Présence de l'acide β-indolacétique.* — Par entraînement continu à l'éther sulfurique, nous avons extrait les « auxines » du « lait de maïs ». La solution éthérée a été chromatographiée sur bande de papier (solvant : N-butanol-eau-NH_3) L'acide β-indolacétique a été caractérisé par $FeCl_3$ en milieu acétique. Un témoin donnait les mêmes réactions au même Rf. *Avec la ninhydrine*, la même solution éthérée donne une réaction très fortement positive. En ultraviolet il apparaît une intense fluorescence bleue de Rf plus faible que l'acide β-indolacétique dans notre solvant. Deux autres zones de fluorescence bleu-violet et vert jaunâtre se situent en arrière de la précédente. Notons que le « lait de maïs », traité à l'éther perd une part de son activité, que l'adjonction d'auxine ne lui rend pas : l'éther entraîne des acides aminés et peut-être d'autres substances actives.

B. *Fractionnement sur « poudre de bois ».* — Sur le « lait de maïs » traité à l'éther nous avons fait une extraction butanolique (5 volumes). Le résidu aqueux qui devait contenir surtout une part des substances les moins solubles dans le butanol, a été étudié sur cultures. La solution butanolique ramenée au volume initial, a laissé un précipité des substances les moins solubles dans le butanol. Remis en solution, ce précipité a été étudié sur cultures. La solution butanolique saturée d'eau a été chromatographiée sur poudre de bois ([5]), 10 fractions ont été recueillies et étudiées sur cultures.

([5]) Ch. Mentzer et coll., *Bull. Soc. Chim. Biol.* (à paraître).

Les premières fractions entraînant les substances les plus solubles dans le butanol, les dernières, les substances plus solubles dans l'eau. Nous avons établi le graphique ci-dessous en ajoutant aux fractions sur poudre de bois le résidu aqueux (XI) et le précipité de la solution butanolique (XII). Le n° X est constitué par les eaux de lavage de la colonne.



a. Deux maxima étalés sur plusieurs fractions apparaissent au début et à la fin de la courbe. Deux substances actives seraient en présence, l'une étant plus soluble dans le butanol que l'autre. L'une et l'autre étant solubles dans l'eau, le fractionnement est « étalé ».

b. Le minimum de croissance culminant en VIII, n'est pas attribuable à la seule disparition des substances actives dans les fractions, mais le fait que jamais l'adjonction d'acide β-indolacétique ne redonne la valeur du témoin correspondant permet de croire qu'il y aurait là une substance inhibitrice moins soluble dans le butanol que la substance des premières fractions, mais plus soluble que l'autre. Toutefois, le fait que les cultures de ces fractions sans « auxines » se développent beaucoup par rapport au témoin correspondant, nous fait croire que cette substance ne se trouverait jamais sans l'une des autres substances favorables à la croissance des cultures.

AGRONOMIE. — *Influence des caractéristiques d'enceintes différentes, propres au stockage d'une masse de grain, sur les équilibres entre calories émises et calories dispersées.* Note de MM. **André Lynen**, **Pierre Schribaux** et **Jean-Marius Gatheron**, présentée par M. Roger Heim.

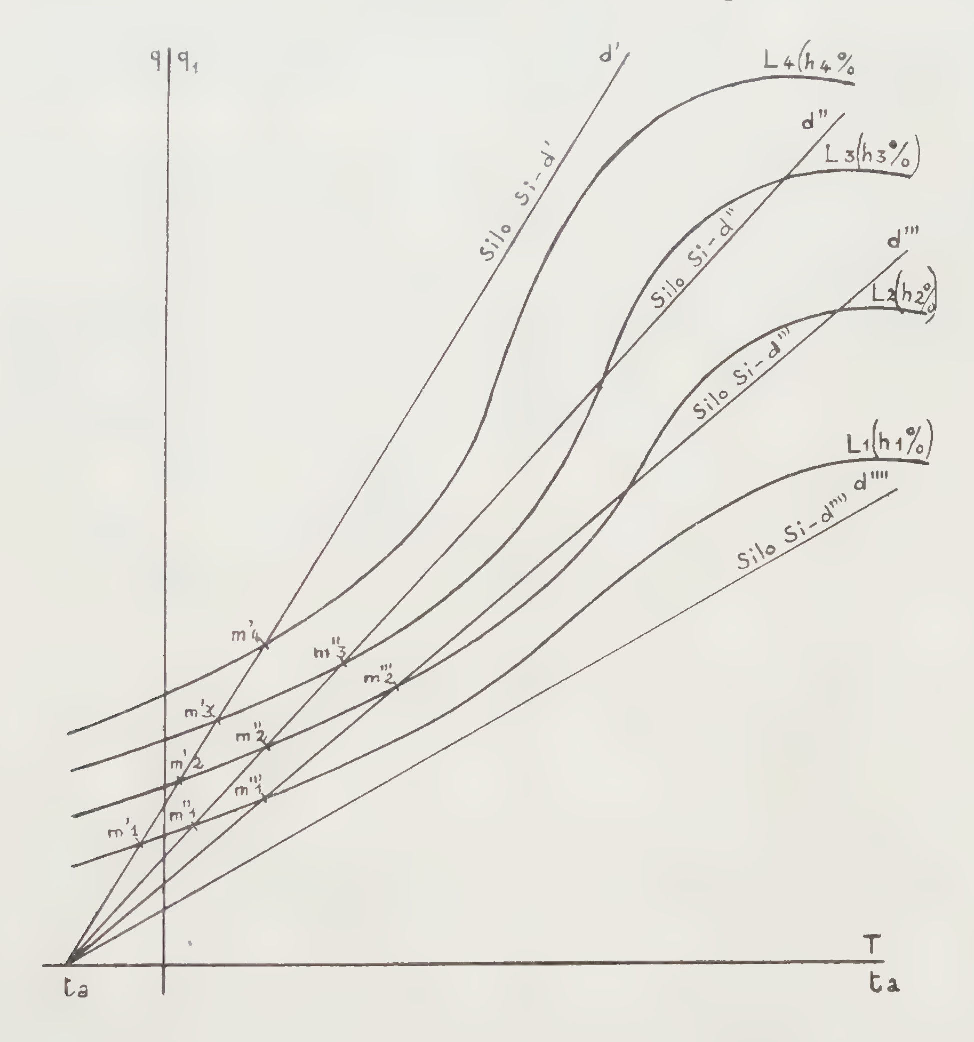
Cette étude explique dans quelles conditions se produit une élévation thermique brusque et une détérioration rapide d'une masse de grain. Tel silo peut être parfaitement apte à conserver stable une masse d'un taux d'humidité déjà élevé, alors que tel autre n'est pas apte à la conserver, même à taux d'humidité plus faible.

Dans le cadre de notre discussion [1] du problème thermodynamique des équilibres entre calories émises par le grain et dispersées à l'extérieur

---

[1] *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 526.

d'une enceinte de stockage en fonction des facultés de transmissions thermiques de l'enceinte et des variations des caractéristiques du grain stocké, la figure jointe ici est un panorama qui met en évidence les meilleures conditions de conservation d'une enceinte de stockage.



Les courbes L_1, L_2... se rapportent à plusieurs masses de grain ayant des taux d'humidité différents et croissants h_1 %, h_2 %,...; les droites d', d'', ... caractérisent plusieurs enceintes de stockage, toutes ces enceintes étant baignées par le même air extérieur à la température t_a.

Indiquons, pour les cas extrêmes, les comportements relatifs des deux éléments en présence, enceintes et taux d'humidité des masses de grain :

Le silo caractérisé par la droite d' est parfaitement apte à conserver stables les différentes masses de grain considérées, même si le taux d'humidité atteint est élevé : h_4 %. En effet, les points d'intersection m' sont figuratifs d'un état stable à température relativement peu élevée.

Le silo caractérisé par la droite d'''' n'est apte à conserver stable aucune des masses de grain considérées, même celle dont le taux d'humidité est le plus faible : h_1 %. En effet, il n'y a aucun point d'intersection m figuratif d'un état stable à température acceptable.

Il apparaît que les points d'intersection ou de contact d'une droite d et d'une famille de courbes L seront d'autant plus rares que la courbe L sera plus aplatie (blé très sec) et la pente de la droite d plus forte (silo de petite section et très perméable à la chaleur).

On entrevoit dès lors l'intérêt de mesures qui permettraient de définir l'aptitude à la conservation d'une masse de grain d'après son taux d'humidité (déterminant la position de la courbe L) et d'après les caractéristiques de l'enceinte (déterminantes de la pente de la droite d).

En analysant les positions relatives des courbes L et des droites d et en soulignant la concordance des résultats de cette analyse avec les faits qui sont observés, nous concluons que les méthodes propres à effectuer les mesures ne peuvent être précisées que par une expérimentation à l'échelle des conditions pratiques de la longue conservation des grandes masses de grain.

Cette étude semble amorcer des conceptions nouvelles pour l'avenir de la construction de silos modernes et pour la surveillance des stocks.

PHYSIOLOGIE. — *Protection par l'acide ascorbique contre la carence en biotine chez le Rat.* Note de Mlle **Thérèse Terroine**, présentée par M. Robert Courrier.

L'acide ascorbique retarde toujours très fortement et supprime souvent l'apparition des trois symptômes caractéristiques de la carence en biotine chez le Rat : alopécie, « lunettes » autour des yeux et démarche anormale dite de « kangourou ». Il augmente considérablement la durée de survie et améliore l'évolution pondérale des animaux carencés.

Ayant précédemment démontré (1) l'action freinatrice du bleu de méthylène sur l'allure et l'intensité de la carence en biotine, il nous a paru intéressant de rechercher cette fois l'influence exercée sur cette même carence par un catalyseur naturel d'oxydo-réduction. Nous avons choisi l'acide ascorbique car, en dépit de l'ignorance actuelle du rôle biochimique exact qu'il exerce *in vivo*, il y a tout lieu de présumer que l'activité de l'acide ascorbique est lié à son puissant pouvoir d'oxydo-réduction.

Trois lots de rats reçoivent simultanément, après le sevrage, l'un des trois régimes suivants :

---

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2265.

1° un régime témoin de carence en biotine dont la composition a été donnée antérieurement ([1]); il est renforcé en B_1, B_2 et B_6 pour essayer d'éviter l'apparition de symptômes de carences secondaires venant se greffer sur la carence initiale en biotine (régime R);

2° un régime voisin du précédent — sans surcharge vitaminique B_1, B_2, B_6 — mais avec adjonction d'acide ascorbique au taux de 1 g/kg de régime (régime C_1);

3° un régime identique au régime C_1 mais avec une surcharge de 5 g/kg d'acide ascorbique (régime C_5).

Le tableau ci-dessous permet de comparer, tout au long de l'expérience, les pourcentages d'animaux atteints dans chaque lot par les trois symptômes caractéristiques de la carence en biotine : l'alopécie, l'œdème caractéristique des paupières dessinant des « lunettes » autour des yeux et la démarche typiquement anormale donnant à l'animal le port du « kangourou ». On note également dans chaque groupe le pourcentage de mortalité.

Durée de la carence (jours).	Nature des régimes.	Alopécie.				Fourrure du dos.				
		Nulle.	Importante (*).	Très importante (**).	Totale.	Belle.	Laide.	Lunettes.	Kangourou.	Mortalité.
34....	R	40	–	–	–	50	–	40	–	–
	C_5	62,5	–	–	–	87,5	–	37,5	–	–
	C_1	70	–	–	–	90	–	10	–	–
49....	R	0	20	–	10	30	20	80	40	10
	C_5	25	12,5	–	0	87,5	0	25	0	25
	C_1	60	0	–	0	90	0	0	0	0
66....	R	0	40	10	10	20	50	90	50	50
	C_5	25	0	0	0	87,5	0	0	0	25
	C_1	70	0	0	0	90	0	0	0	0
80....	R	0	50	10	10	20	60	90	50	90
	C_5	25	0	12,5	0	87,5	0	0	0	50
	C_1	80	0	0	0	90	0	0	0	20
92....	R	0	40	10	20	20	60	90	50	100
	C_5	25	0	12,5	0	87,5	0	25	0	50
	C_1	70	0	0	0	90	0	0	0	30
125...	C_5	25	0	12,5	0	75	0	25	0	62,5
	C_1	60	0	0	0	90	0	0	0	60
164...	C_5	12,5	0	12,5	0	75	0	37,5	0	75
	C_1	50	0	0	10	80	10	30	10	70

(*) Alopécie importante : affectant approximativement la moitié du corps.
(**) Alopécie très importante : affectant approximativement les trois quarts du corps.

L'acide ascorbique exerce donc — et beaucoup plus intensément que le bleu de méthylène — une protection puissante et prolongée contre la carence en biotine. Le retard, la réduction, parfois même la régression dans l'apparition

des symptômes, ainsi que l'augmentation de la durée de survie sont réellement spectaculaires. Simultanément, l'évolution pondérale des animaux, quoique nettement subnormale, est cependant améliorée.

Mais, pour efficace qu'elle soit, l'action vicariante de l'acide ascorbique vis-à-vis de la biotine n'est pas totale : en effet, la supplémentation du régime de carence en biotine par de fortes doses d'acide ascorbique n'empêche pas en définitive la mort des animaux, celle-ci fut-elle sans symptômes apparents dans 50 % des cas.

C'est dire que si la carence en biotine produit très vraisemblablement des troubles dans les processus généraux d'oxydo-réduction — troubles sans doute supprimés par adjonction d'acide ascorbique ou de bleu de méthylène — elle provoque de plus des perturbations spécifiques dont la nature nous est encore inconnue.

Fait obscur, la carence en biotine, si remarquablement atténuée par adjonction d'acide ascorbique, ne s'accompagne pas inversement d'un appauvrissement très important en vitamine C, comme le montrent les chiffres suivants :

	Acide ascorbique total (*) (mg/g frais).			
	Rats normaux (8 animaux).		Rats carencés en biotine (8 animaux; régime R).	
	Foie.	Surrénales.	Foie.	Surrénales.
Valeurs extrêmes........	0,316–0,468	4,37–5,71	0,226–0,351	3,87–5,84
Valeurs moyennes.......	0,40	5,04	0,30	4,55
Différence en pour 100 par rapport à la normale...	–	–	—25	—10

(*) Acide ascorbique + acide déhydroascorbique dosés par la méthode de Roe.

En résumé, nos résultats contribuent à établir un certain rapprochement fonctionnel entre l'acide ascorbique et la biotine; ils confirment ainsi l'existence d'une nouvelle interrelation vitaminique déjà signalée par De Félice (1952) qui observe réciproquement l'influence favorable de la biotine sur l'état général et la richesse tissulaire en acide ascorbique de cobayes scorbutiques.

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *La régulation sociale et l'écartement des rayons chez les Abeilles.* Note (*) de M. **Roger Darchen**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Plusieurs séries d'expériences sur les modifications dans la disposition des rayons après perturbations expérimentales [1] m'ont permis de montrer qu'une plaque de cire, pour construction, mise trop près d'un rayon, est

(*) Séance du 12 octobre 1953.

[1] *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 671; 235, 1952, p. 820.

écartée par les Abeilles et remise au cours de la construction, à l'écartement normal. Quant aux stimuli induisant la régulation observée, le raisonnement permet d'éliminer les visuels puisque la ruche est obscure; les ultrasonores, provenant d'un écho hypothétique produit sur la cire, puisque celle-ci est recouverte d'Abeilles sans cesse en mouvement, formant une ou plusieurs couches. Seule semblait satisfaisante l'hypothèse de l'action régulatrice de la paroi de cire au moyen de stimuli probablement tactiles, à travers la grappe des cirières.

J'ai voulu la vérifier en séparant une lame de cire, rapprochée au delà de la normale du rayon le plus voisin, par une plaque de carton ou de matière plastique; alors, comme je l'ai déjà signalé, la cire a été courbée vers la paroi de carton ou de matière plastique la plus proche : la régulation se fait donc cette fois-ci en sens inverse de la normale (écartement de deux parois de cire trop rapprochées). Mais. en reprenant le même matériel, j'ai coulé un peu de cire sur la plaque de matière plastique, avant de l'intercaler entre rayon construit et lame de cire à construire. Or celle-ci, contrairement à ce que j'attendais, n'a pas été écartée, mais rapprochée du plastique, comme dans le cas précédent et malgré la pellicule cireuse qui la recouvrait.

Ceci m'a conduit à admettre que ce n'est point la cire lisse, mais *la cire façonnée en cellules* qui est à l'origine de la régulation sociale à laquelle est consacrée cette Note. Ajoutons que la régulation par écartement se trouve induite si l'on pratique dans la plaque de plastique une petite fenêtre de 1 cm^2.

J'ai déjà avancé que la chaîne cirière agissait comme une unité de comportement, puisque la cirière isolée n'a aucun contact direct avec le gâteau voisin, dont elle est séparée par la foule de ses congénères. J'ai d'ailleurs répété les expériences précédentes en séparant lame de cire et rayon anormalement proche non plus par une plaque de plastique, mais par un large écran de toile métallique, ayant à peu près les dimensions d'un cadre; le passage des Abeilles était possible aux extrémités, comme dans un cadre ordinaire. Or la lamelle de cire en construction a été écartée du rayon comme d'habitude; et l'on ne peut guère admettre pourtant que la cirière fasse le tour du cadre de toile métallique pour prendre ses repères.

On peut donc conclure que les stimuli qui induisent l'écartement « standard » des rayons proviennent de la cire, pourvu qu'elle soit façonnée en cellules; ce stimulus est transmis d'Abeille en Abeille par la chaîne cirière, même si cette chaîne se trouve gênée ou interrompue par une cloison de toile métallique.

On peut se demander alors comment s'opère la régulation au début, lorsque l'essaim est introduit dans une ruche vide. Je ne pourrais encore répondre nettement à cette question. Toutefois, j'ai observé que la pose

des assises de cire dont l'étirement donne l'ébauche du rayon se fait d'une manière fort irrégulière et comme au hasard. J'ai même observé la construction de plusieurs petits rayons perpendiculairement à un autre. Mais *ultérieurement*, la régulation intervient et le rayon anormal est détruit peu à peu.

D'autre part, j'ai remis à la verticale, en la courbant, la portion de cire que les Abeilles avaient écartée du rayon trop proche : elles n'arrivent plus alors à l'écarter à nouveau : la régulation ne s'opère donc que pendant la construction et non par traction sur des rayons déjà construits.

ANTHROPOLOGIE BIOLOGIQUE. — *Sur la sensibilité gustative des Vietnamiens à la thiourée.* Note de MM. **Pierre Huard, François Bourlière, Tran Vy** et **Nguyen Huy Can**, présentée par M. Léon Binet.

Chez les Vietnamiens la proportion de sujets ne percevant pas la saveur amère de de la thiourée est nettement moins forte que dans les populations blanches. Par contre, une proportion très importante de sujets perçoivent des saveurs aberrantes; cette anomalie ne peut être mise sur le compte de l'usage du bétel qui ne paraît pas susceptible de modifier la sensibilité gustative à la thiourée.

Depuis les observations initiales de Levine et Anderson (1) et de Parr (2), il est aujourd'hui bien connu qu'il existe entre les différentes races humaines d'importantes différences dans l'aptitude à goûter la Phénylthiocarbamide [Gates (3) et Boyd (4)]. Fort peu d'observations sur ce problème ont été faites dans le Sud-Est Asiatique et nous présentons ici la première enquête effectuée chez les Vietnamiens.

La technique utilisée au cours de ce travail est celle de Parr, basée sur l'emploi de carrés de papier-filtre de 1 cm^2 imprégnés de solutions de thiourée à concentrations croissantes : 0,003, 0,03 et 0,06. Cette technique est certes moins fine que celle des dilutions en série préconisée par Harris et Kalmus (5), mais cette dernière est difficilement utilisable dans les conditions dans lesquelles nous avons été placés. L'accord entre les deux méthodes est d'ailleurs très satisfaisant [Barnicot (6)].

Deux faits ressortent de l'examen de nos résultats (tableau I) : d'une part la faible fréquence des sujets « non goûteurs » (c'est-à-dire ne percevant pas la saveur amère de la thiourée) chez les Vietnamiens, contrai-

(1) *Science*, 75, 1932, p. 497.
(2) *J. Hered*, 25, 1934, p. 187.
(3) *Human genetics*, New-York, 2, p. 1067.
(4) *Genetics and the races of man*, Boston, 1950, p. 278.
(5) *Ann. Eugenics*, 15, 1949, p. 32.
(6) *Ann. Eugenics*, 15, 1950, p. 248.

rement à ce que l'on observe chez les blancs où ces sujets représentent de 25 à 39 % de la population [Falconer ([7]), Harris et Kalmus, Hartmann ([8]), Parr]. Nos chiffres sont cependant supérieurs aux pourcentages de « non goûteurs » trouvés chez les Chinois [6 % Parr, 6 % Fukuoka ([9])], les Coréens (3 % Fukuoka) et les Formosans [1,8 % Rikimaru ([10])]. Ils sont voisins par contre de ceux obtenus chez les Japonais (9 % Fukuoka; de 7,1 à 14,3 % Rikimaru).

TABLEAU I.

Aptitude à goûter la thiourée chez les Vietnamiens.

Population.	Nombre de sujets testés.	Age. moyen.		Age. minimum.	Age. maximum.	Saveur amère. 0,00378 mg.	Saveur amère. 0,03 mg.	Saveur amère. 0,06 mg.	Saveurs aberrantes.	Non goûteurs.
						%	%	%	%	%
♀ Nord-Vietnam..	399	33 ans		8 ans	73 ans	39 (9,7)	176 (44,1)	78 (19,5)	66 (16,5)	40 (10)
♂ Nord-Vietnam..	219	31 »	7 m. 1/3	9 »	72 »	23 (10,5)	87 (39,7)	28 (12,8)	42 (19,1)	39 (17,8)
♀ Sud-Vietnam...	192	18 »		14 »	21 »	23 (12,2)	58 (30,2)	45 (23,2)	37 (19,3)	29 (15,1)
♂ Sud-Vietnam...	72	19 »	1 mois	14 »	37 »	11 (15,2)	24 (33,3)	10 (13,8)	12 (16,6)	15 (20,8)

D'autre part, la proportion de sujets percevant au lieu de la sensation amère habituelle, une sensation aberrante, apparaît extrêmement forte (tableau II). Contrairement à l'opinion de Parr, il nous paraît logique de classer ces sujets dans les « goûteurs », car il nous est arrivé souvent qu'un sujet perçoive une saveur aberrante à une basse concentration et la saveur amère à une concentration plus forte. Il s'agit probablement là de sensations sub-liminaires. La forte proportion de saveurs aberrantes en Asie orientale avait d'ailleurs été antérieurement remarquée par Fukuoka chez les Coréens, dont 40 % trouveraient la thiourée « acide » ou d'une saveur autre que l'amer.

TABLEAU II.

Proportion des différentes sensations aberrantes chez les goûteurs.

Population.	Goûteurs.	Goûteurs amers.	Goûteurs à sensation aberrante. total.	d'écorce d'orange.	acide.	âcre.	piquant.	salé.	sucré.
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
♀ Nord-Vietnam..	359 (90)	293 (73,4)	66 (16,5)	–	19 (4,7)	26 (6,5)	2 (0,5)	10 (2,5)	9 (2,2)
♂ Nord-Vietnam..	180 (82,2)	138 (63)	42 (19,1)	–	22 (10)	9 (4,1)	3 (1,3)	8 (3,6)	–
♀ Sud-Vietnam...	163 (84,9)	126 (65,6)	37 (19,3)	14 (7,3)	8 (4,1)	10 (5,2)	4 (2,1)	1 (0,5)	–
♂ Sud-Vietnam...	57 (79,2)	45 (62,6)	12 (16,6)	8 (11,1)	1 (1,4)	–	2 (2,6)	–	1 (1,4)

([7]) *Ann. Eugenics*, **13**, 1947, p. 211.
([8]) *Ann. Eugenics*, **9**, 1939, p. 123.
([9]) *Eugen. News*, **21**, 1936, p. 52.
([10]) *Jap. J. Psychol.*, **9**, 1934, p. 11.

L'usage habituel du bétel ne paraît pas susceptible de jouer un rôle quelconque dans l'origine de ces saveurs aberrantes. Parmi les 399 femmes du Nord-Vietnam examinées, 144 étaient des chiqueuses de bétel avérées. Or chez elles la proportion de « non goûteurs » (12 %) n'est pas plus élevée que dans la population totale et le pourcentage de saveurs aberrantes parmi les « goûteurs » est de 20 %.

BIOLOGIE. — *Développement simultané d'embryons d'âge différent chez la Rate Réalisation expérimentale.* Note (*) de MM. **René Canivenc**, **Claude Drouvillé** et **Gaston Mayer**, présentée par M. Robert Courrier.

L'administration locale de Progestérone dans la paroi de l'une des cornes utérines au troisième jour de la gravidité de Rates en lactation permet d'obtenir l'évolution chez le même animal de deux types d'embryons de développement différent. Les œufs s'implantent à la date normale dans la zone utérine traitée alors qu'ils subissent dans l'autre corne, un retard de nidation variable avec le nombre de petits allaités.

La possibilité de l'évolution simultanée de deux gestations d'âge différent chez le même animal a été souvent discutée ([1]), ([2]), ([3]). Elle peut être réalisée expérimentalement chez la Rate en hâtant la nidation de certains œufs fécondés destinés normalement à s'insérer avec retard.

Lorsqu'une grossesse s'établit chez une Rate allaitant de nombreux petits, l'ovo implantation qui, dans les conditions normales, a lieu 6 jours après, est différée et ce retard de nidation est en gros proportionnel au nombre de petits allaités ([4]), ([5]). Il semble dû, au cours de la lactation, à une carence hormonale en Progestérone ou en Œstrogène ([6]), ([7]). Nous avons tenté de faire disparaître, dans certains secteurs de l'utérus, ces conditions de nidation différée; nous les laissons subsister au contraire dans le reste du territoire utérin, afin d'obtenir une dissociation dans l'évolution des œufs situés respectivement dans les deux régions. Dans une première série d'expériences dont les résultats sont relatés ci-dessous, nous avons utilisé l'administration locale de Progestérone pour obtenir à ce niveau l'implantation à la date normale.

(*) Séance du 19 octobre 1953.

([1]) R. Courrier, *Endocrinologie de la Gestation*, Masson, Paris, 1945.

([2]) C. Drouvillé, *Contribution à l'étude de la superfœtation expérimentale* (*Thèse Médecine*, Bordeaux, 1953).

([3]) Ch. K. Weichert, *Anat. Rec.*, 83, 1942, p. 511.

([4]) G. Pincus, *The Egg of Mammals*, Mc-Millan Co, New-York, 1936.

([5]) K. Turpeinen, in *Essays in Biology in honor of* HM. Evans, Univ. Calif. Press, 1943, p. 561.

([6]) S. Bloch, *Schweiz. Med. Wochschr.*, 82, 1952, p. 632.

([7]) G. Mayer, *Histophysiologie de l'état gravidique* (*C. R. Assoc. Anat.*, 40e réunion, Bordeaux, 1953).

Des Rates ayant mis bas en présence de mâles sont fécondées au cours du rut *post-partum*. Après avoir constaté la présence d'un bouchon vaginal, on éloigne le mâle mais la femelle garde ses petits au nombre de 7 à 14 suivant les cas. Trois jours après la date de la découverte du bouchon vaginal,

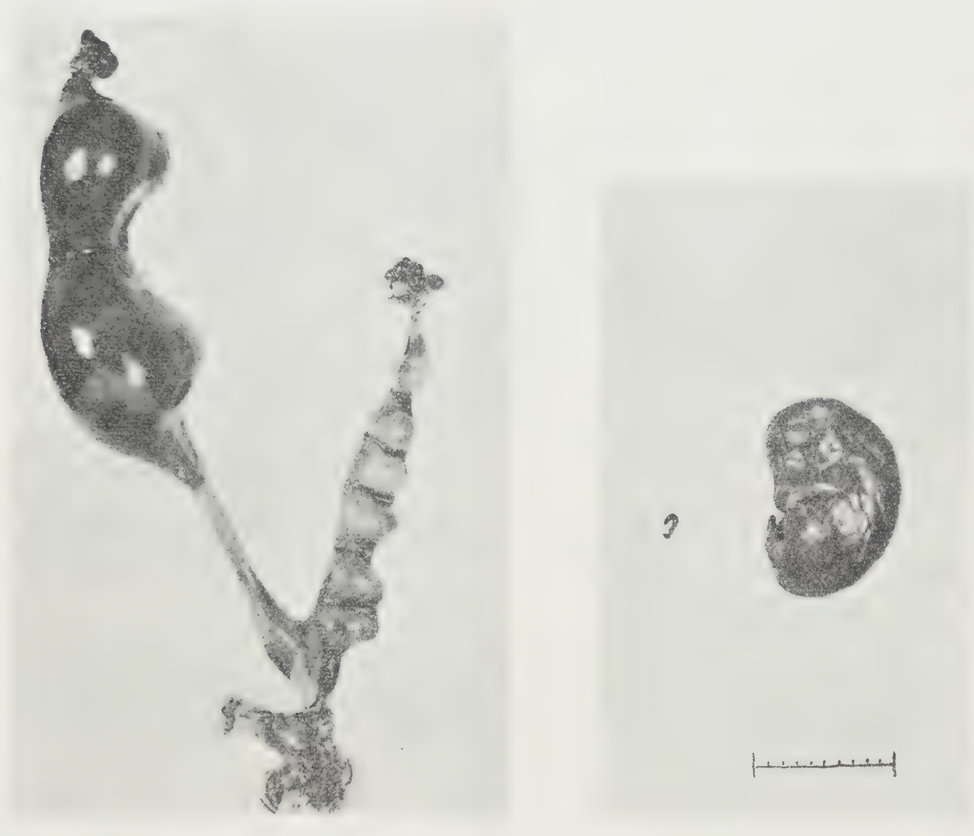


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Animal en lactation (14 petits) fécondé *post-partum* : infiltration dans la corne droite de Progestérone en émulsion aqueuse. Sacrifié 17 jours après l'accouchement. Aspect des cornes utérines gravides. (G = 1,2 X.)

Fig. 2. — Aspect macroscopique des deux types de fœtus développés dans l'utérus. (G = 2 X.)

les animaux sont opérés par voie dorso-latérale. La paroi de l'une des cornes utérines est infiltrée en un ou plusieurs endroits avec une émulsion aqueuse de Progestérone à la dose approximative de 0,25 mmg par point infiltré. A la date approximative de l'implantation dans la corne utérine non traitée, la mère est privée de ses petits. Elle est sacrifiée 15 à 17 jours après la fécondation. Les résultats obtenus peuvent se résumer ainsi. La corne utérine traitée par la Progestérone présente des embryons et des annexes de taille et de développement correspondant à ceux des fruits issus d'une implantation normale au 6e jour. Les embryons se sont dévelop-

pés dans les régions traitées par l'hormone; de part et d'autre des zones d'injection on peut trouver des nodules résultant de résorptions ovulaires. La corne utérine non traitée héberge des embryons en nombre variable et dont l'implantation a été retardée d'autant plus que les petits allaités sont plus nombreux. Ainsi deux types d'embryons dont l'écart de développement est fonction du nombre de petits allaités, peuvent évoluer simultanément chez le même animal.

Ces expériences permettront peut-être d'aborder le problème de la répartition intra-utérine des œufs et d'éclaircir certains mécanismes de la mise bas. Elles montrent déjà que certaines conditions de la superfœtation peuvent être satisfaites : l'ovo-implantation et les réactions déciduales peuvent s'effectuer dans l'une des cornes malgré la présence, dans l'autre corne, d'embryons, de placentas et de déciduomes plus âgés.

Si les causes *physiologiques* des retards de nidation au cours de l'allaitement chez la Rate restent encore obscures, on peut du moins par la méthode expérimentale contrôler localement la durée de l'évolution du germe et en particulier de la vie libre de l'œuf fécondé.

MICROBIOLOGIE. — *Variation du pouvoir toxique de* Vibrio choleræ *au cours de la maladie*. Note (*) de M. **Jean Gallut**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le titrage de la toxine des vibrions cholériques (*Ogawa*) isolés de dix cas de choléra à des intervalles de 24 h, indique des différences régulières dans le pouvoir toxique des vibrions provenant d'un même malade. Les vibrions les plus toxiques ont été isolés à la période d'état du choléra.

Nous avons utilisé dans nos expériences 40 souches de *V. choleræ Ogawa* isolées à Calcutta en février 1953 par les docteurs W. Burrows et C. E. Lankford, qui ont eu l'obligeance de nous les transmettre dans les plus brefs délais. Ces souches provenant de 10 cas de choléra (4 souches par cas en moyenne), ont été isolées au cours de chaque cas à des intervalles de 24 h. L'évolution des 10 cas a été sensiblement d'égale durée, soit 4 à 5 jours; un seul a été mortel, mais les symptômes ont toujours été typiques et accusés. Les vibrions, lyophilisés dès réception, n'ont subi avant nos expériences qu'un seul passage en milieu artificiel.

Notre expérimentation a consisté à titrer *in vivo* la toxine produite par chacune des 40 souches. La toxine cholérique a été préparée en 4 h à 37° en eau physiologique glucosée, suivant notre technique mise au point avec P. N. Bernard [1], de telle manière que chaque centimètre cube de

---

(*) Séance du 19 octobre 1953.

[1] P. N. Bernard et J. Gallut, *C. R. Soc. Biol.*, 137, 1943, p. 10 et 11.

toxine représente la production toxique de 800 milliards de *V. choleræ* Tous les essais de toxicité ont été faits sur la souris blanche de 15 g; la toxine de chaque souche a été injectée par voie intrapéritonéale à un minimum de 24 souris réparties en 4 groupes de 6 recevant respectivement 0,2, 0,1, 0,05 et 0,025 cm³, soit l'équivalent toxique de 160, 80, 40 et 20 milliards de vibrions. La dose mortelle 50 % a été calculée par la méthode de Reed et Muench [2], et le titre de la toxine évalué par le nombre de DM 50 par centimètre cube.

Les valeurs trouvées pour la DM 50 ont été comprises entre les chiffres extrêmes de 0,37 et 0,02 cm³, soit des titres de toxine de 2,7 à 50. Ces résultats indiquent que la toxicité des diverses souches varie non seulement d'un cas de choléra à l'autre, mais surtout dans chaque cas pris isolément Les chiffres obtenus sont statistiquement valables (probabilité inférieure à 0,005 %); ils nous ont permis d'établir la toxicité moyenne de *V. choleræ* en fonction de l'horaire de son isolement.

Les vibrions isolés dans les 24 premières heures de la maladie sont en général peu toxiques : le titre moyen de la toxine est voisin de 10. La toxicité des vibrions isolés au cours du 2ᵉ jour augmente; elle passe par un maximum avec les vibrions isolés vers la 60ᵉ heure (titre moyen = 21,5); elle s'abaisse à la fin de la maladie avec les vibrions isolés au cours des 4 et 5ᵉ jours à une valeur inférieure à la valeur initiale (titre moyen = 8). Dans chaque cas le vibrion le plus toxique a fourni une toxine de 1,5 à 7,4 fois plus élevée que celle du vibrion le moins toxique de la même origine.

Ces faits qui sont en rapport avec l'intensité des phénomènes toxiques de la période d'état du choléra, font ressortir l'intérêt de rechercher les vibrions les plus toxiques vers la 60ᵉ heure dans la forme endémique (*Ogawa*) de cette maladie. Dans la forme épidémique (*Inaba*), d'évolution plus rapide, des recherches analogues nécessiteraient des isolements répétés à des intervalles plus réduits. Ces faits peuvent expliquer en outre, le faible pouvoir toxique, généralement constaté jusqu'ici, des souches de *V. choleræ* dont l'isolement a le plus souvent été effectué au début de l'affection pour son diagnostic bactériologique.

MICROBIOLOGIE. — *De la présence de formes évolutives des bactéries dans les hémocultures.* Note de MM. **Louis Carrère** et **Jacques Roux**, présentée par M. Gaston Ramon.

En examinant, au microscope à contraste de phase, des prélèvements d'hémocultures en bouillon glucosé, nous avons pu y déceler des organismes

---

(²) *Amer. J. Hyg.*, 27, 1938, p. 493.

présentant les diverses formes décrites pour les agents des Pleuropneumonies en particulier, les formes ovoïdes ciliées, des anneaux avec filaments spiralés, et, surtout, des éléments arrondis, masses paraissant homogènes ou semblables à des lymphocytes.

Après coloration au giemsa, on obtient des corps « nucléés » constitués par un élément chromatique unique entouré d'une masse teintée en bleu et des sphères, limitées par une membrane bleu foncé, contenant de fins granules rouges.

Ces organismes peuvent s'observer dans les hémocultures, provenant de divers états pyrétiques, traités ou non par les antibiotiques, parfois en grand nombre, cinq à dix éléments ou plus par champ, dès les premières heures après les prélèvements; leur nombre, en général, augmente de 24 à 48 h à l'étuve à 37°; se stabilise pendant 7 à 10 jours; il apparaît alors des « corps vésiculeux » et des granules libres.

Les hémocultures ne donnent lieu à aucune subculture en aéro et anaérobiose sur les milieux usuels dans les conditions ordinaires, mais peuvent, en milieu semi-solide, en anaérobiose, permettre l'obtention de colonies de : staphylocoque, streptocoque.

Nous ne pensions pas, d'après nos premières investigations, qu'il s'agissait vraiment d'organismes du groupe des Pleuropneumonies, mais plus probable ment d'éléments représentant des stades intermédiaires évolutifs de bactéries vers les formes L. Nous en avons eu la preuve quand, sur une même préparation (hémoculture en bouillon glucosé provenant d'un malade traité par la pénicilline), nous avons pu déceler les divers éléments, les suivre, depuis leur origine, par « gonflement » ou « bourgeonnement », aux divers stades de corps globuleux et vésiculaires donnant naissance aux corps élémentaires des formes L., et obtenir, d'une part, des chaînettes de streptocoques présentant, encore, en milieu Brain tryptose, des corps larges disposés sur la chaîne ou libres, d'autre part, des colonies de formes L en milieu semi-solide.

Il peut donc exister dans les hémocultures des éléments polymorphes de bactéries, stades du cycle évolutif vers les formes L, ce cycle pouvant se dérouler complètement ou s'arrêter à l'une des phases : 1° petits corps larges se lysant; 2° corps larges demeurant pendant une durée de temps plus ou moins longue à ce stade, s'agglomérant alors en placards; 3° corps vésiculeux donnant naissance aux formes élémentaires, elles-mêmes évoluant en la bactérie originelle ou en formes L.

En conséquence, les subcultures faites, à partir des hémocultures, dans les conditions usuelles pourront, très souvent, demeurer apparemment stériles, ne devenant positives que dans le cas de corps vésiculeux régénérant la bactérie originelle, ce « blind passage », selon les auteurs anglo-saxons, sera une cause d'erreur involontaire des laboratoires, plus fréquente qu'on

ne le pense, explication, au moins partiellement valable, des échecs d'isolement de l'agent causal d'infections par hémocultures.

Ces faits sont moins révolutionnaires qu'ils ne paraissent; il est, en effet, bien démontré actuellement que la plupart des bactéries, sinon toutes, peuvent présenter, dans certaines conditions de milieu, un cycle évolutif; or, dans l'organisme, les bactéries arrivées dans la circulation y trouvent à la fois des « modificateurs » de leur métabolisme et de leur reproduction (alexine, anticorps paraspécifiques ou spécifiques naturels ou acquis, agents bactériostatiques) et les protéines nécessaires à la formation des éléments du cycle. Peut-être même, sauf cas exceptionnels de virulence ou de défaillance du terrain, les bactéries n'existent-elles pas dans le sang et les tissus sous leur forme dite normale, mais passent-elles toujours par le cycle dont nous avons suivi l'évolution pour un streptocoque.

Ces faits posent des problèmes complexes dont on ne saurait méconnaître la haute portée; au début de nos recherches nous insistons sur un premier point, d'intérêt diagnostique et thérapeutique, la nécessité de mettre en œuvre des procédés et techniques de détection des formes évolutives des bactéries agents d'infections. Nous rapporterons prochainement les résultats obtenus, en particulier par la culture sur œufs embryonnés.

VIROLOGIE. — *Essai de transmission au singe du virus de l'anémie infectieuse des équidés (maladie de Vallée et Carré).* Note de MM. **Louis Placidi** et **Jean Verge**, présentée par M. Gaston Ramon.

L'essai déjà ancien, que nous relatons, ne nous avait pas paru présenter un intérêt suffisant pour être publié. Il avait pourtant été signalé ([1]). Il nous semble utile aujourd'hui de le rapporter longuement, en rappelant que Donatien et Lestoquard ([2]) antérieurement à nous (1927) considéraient le singe comme réfractaire au virus de Vallée et Carré; ils pensaient toutefois que cet animal pouvait être infecté par celui de l'anémie infectieuse du mouton et de la chèvre. De son côté, L. Balozet ([3]), ([4]), a inoculé à un Papion femelle (*Papio Babuin*) 9 cm^3 de sang virulent sous la peau, sans observer ni réaction thermique, ni modification sanguine. Plus tard, Martin ([5]), reprenant l'expérience sur un magot marocain (*Macacus*

([1]) J. Verge, *Bulletin de l'Office International des Épizooties*, **10**, 1935, p. 424.

([2]) *Arch. Inst. Pasteur d'Algérie*, 5, 1927, p. 188.

([3]) *Arch. Inst. Pasteur de Tunis*, 26, 1938, p. 26, 27 et *C. R. Soc. Biol.*, **124**, 1937, p. 1150.

([4]) *Voir* surtout l'article complet de cet auteur, *Anémie infectieuse des équidés* dans le traité de C. Levaditi, P. Lépine et J. Verge, *Les ultra-virus des maladies animales*, Maloïne, Paris, 1943.

([5]) *Arch. Inst. Pasteur du Maroc*, **2**, 1940, p. 289.

sylvanus), lui injecte 10 cm^3 de sang virulent dans le muscle et 2 cm^3 dans la veine. Il observe un léger accès thermique, le 55e jour après l'inoculation, mais ne réussit pas à infecter un âne avec le sang de ce singe. Il considère celui-ci comme non réceptif au virus de l'anémie infectieuse. C'est encore en 1943 l'opinion d'Oppermann (6).

La retransmission à l'espèce d'origine nous avait paru le test indispensable du diagnostic. Nous ne l'apportons pas. Le passage en retour sur l'équidé n'a pu être tenté. Mais si, comme l'a précisé Balozet, le cheval, et plutôt l'âne peuvent être facilement infectés, l'inoculation n'est pas toujours suivie d'effet : elle peut ne provoquer qu'une infection très légère ou inapparente ou même échouer complètement, certains individus pouvant être considérés comme réfractaires (L. A. Martin) (7). L'épreuve négative laisse donc subsister le doute. Enfin, la virulence du sang est variable avec la période de la maladie où il est prélevé et la durée de sa conservation est un élément important.

Le virus que nous avons utilisé provenait du laboratoire de recherches d'Alfort et nous avait été obligeamment fourni par feu Rinjard (souche Belfort).

L'inoculation de 5 cm^3 sous la peau d'un premier Rhesus (*Macacus mulatta*) est restée sans résultat, autant que l'on a pu en juger par les prises bi-quotidiennes de température et les examens répétés du sang.

Mais un nouvel échantillon de sang, fraîchement recueilli sur un cheval à la période de l'accès thermique, nous a permis de reprendre l'expérience en inoculant trois autres sujets de la même espèce : un gros mâle assez âgé, une femelle et un jeune mâle. Le premier a reçu 3 cm^3 dans la veine; le deuxième, 5 cm^3 sous la peau de l'abdomen; le troisième, 3 cm^3 dans le péritoine.

Les courbes thermiques ci-contre résument l'évolution : la réaction est identique chez les trois sujets. Après quelques jours d'élévation légère de la température, survient une brusque poussée de 1° environ chez deux des inoculés, de quelques dixièmes seulement chez le troisième (8). Cette poussée ne se maintient pas; la courbe descend progressivement en montrant quelques clochers de moins en moins élevés et retourne à la normale après la troisième semaine. Un prélèvement de sang a été fait le 11e jour au mâle le plus âgé et inoculé aussitôt dans la veine d'un quatrième Rhesus à la dose de 5 cm^3. Celui-ci montre le 12e jour un clocher thermique

---

(6) *Deutsch. tierärztliche Wochenschrift*, 51, 1943, p. 21.

(7) *Arch. Inst. Pasteur du Maroc*, 3, 1947, p. 476.

(8) Rappelons que chez l'Ane, la période d'incubation apparente, qui suit l'inoculation virulente (première poussée thermique) est très irrégulière : de 6 à 29 jours dans les essais de L. A. Martin avec des délais extrêmes oscillant de 1 à 2 jours à plus de 3 mois.

de 9/10° de degré qui se maintient 48 h; la chute est ensuite plus rapide et le retour à la normale est observé vers le 20e jour.

On a constaté cliniquement, une diminution très nette de l'activité, dès le début et pendant une semaine, mais la nourriture a été absorbée.

La réaction de Fulton ne nous a pas paru être utile; elle s'est montrée positive chez des sujets sains.

En revanche, la numération des hématies a montré une déglobulisation très nette : 3 800 000 le 12e jour; 3 300 000 le 20e jour; cet état s'est maintenu jusqu'au milieu du deuxième mois, pour remonter alors au-dessus de 4 000 000 et 4 200 000, la température étant redevenue normale et l'état général ne paraissant pas atteint, autant qu'on puisse l'apprécier sur des animaux en cage.

Un des trois sujets a succombé 7 mois après l'inoculation; il avait présenté des troubles intestinaux sans caractère précis. Son sang, examiné peu de temps avant, était resté normal. Il n'a pas été possible de le réinoculer à un autre sujet. Les trois survivants ont reçu une nouvelle inoculation virulente à la dose uniforme de 5 cm^3 de sang.

Aucune réaction n'a été observée à la suite de cet essai de réinfection. Les températures ont été régulièrement prises comme pour le précédent. Les examens de sang répétés n'ont décelé aucune modification dans le taux des hématies.

Ce dernier résultat est comparable à ce que Balozet a observé chez l'âne (9).

Conclusions. — Bien que nous n'ayons pas retransmis la maladie à l'équidé à partir de nos singes inoculés, il semble que les réactions notées puissent être rapportées au virus de l'anémie infectieuse. Les trois Rhesus ont en effet réagi de façon identique; le quatrième inoculé avec le sang du premier, a également fourni une réaction comparable.

La réaction négative du premier essai sur un unique individu est peut-être dû à la nature du virus utilisé.

Ces expériences mériteraient, semble-t-il, d'être reprises et complétées.

La séance est levée à 15 h 40 m.

L. B.

---

(9) L. Balozet, *C. R. Soc. Biol.* **119**, 1935, p. 160.

ERRATA.

—

(*Comptes rendus* du 28 septembre 1953.)

Texte de M. *André Danjon* relatif à un Colloque d'Astrométrie :

Page 635, 7e ligne, *au lieu de* National Research Council, *lire* National Science Foundation.